



Nederland

¹⁰ A **Terinzagelegging** ¹¹ **8101128**

¹⁹ NL

- ⁵⁴ **Aluminiumoxide bevattend keramisch lichaam en werkwijze ter vervaardiging hiervan.**
- ⁵¹ Int.Cl³.: C04B 35/44// H01J 61/30.
- ⁷¹ Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⁷⁴ Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ²¹ Aanvraag Nr. 8101128.
- ²² Ingediend 9 maart 1981.
- ³² Voorrang vanaf 11 maart 1980.
- ³³ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ³¹ Nummer van de voorrangsaanvraag: 129471 .
- ⁶² - -

-
- ⁴³ Ter inzage gelegd 1 oktober 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aluminiumoxide bevattend keramisch lichaam en werkwijze ter vervaardiging hiervan.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter vervaardiging van een optisch doorschijnend, aluminiumoxide bevattend keramisch lichaam.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.206.177 beschrijft de vervaardiging van een transparant lichaam van aluminiumoxide door een perslichaam van aluminiumoxide te onderwerpen aan een eerste verhitting in waterstof bij 1650° - 1750°C ter verwijdering van gas bevattende poriën uit het lichaam, en aan een tweede verhitting in waterstof bij 1800° - 2000°C gedurende ten minste 15 minuten ter verwijdering van verdere poriën en ter verbetering van de doorzichtigheid van het lichaam.

10 Het Amerikaanse octrooischrift 3.026.210 beschrijft de vervaardiging van een aluminiumoxidelichaam met hoge dichtheid en een aanzienlijke doorzichtigheid door een mengsel van aluminiumoxidepoeder en een geringe maar doelmatige hoeveelheid van ten hoogste 0,5 gew.% magnesiumoxidepoeder tot een perslichaam te vormen, en het perslichaam onder verlaagde druk of in 15 waterstof op 1700° - 1950°C te verhitten.

Gebleken is dat MgO in een geringe hoeveelheid een noodzakelijk bestanddeel in keramische materialen op basis van aluminiumoxide is indien een grote mate van doorschijnendheid bij het sinteren dient te worden verkregen. In principe draagt magnesiumoxide bij aan de verwijdering van resterende porositeit door verhinderen van het opsluiten van poriën binnen aluminiumoxidekorrels, het zogenaamde "losbreken" van poriën van korrelgrenzen. Verder regelt MgO de korrelgroei in de late stadia van het sinteren, waardoor de ontwikkeling van microstructuren, die bestaan uit uniforme, isometrische korrels, mogelijk gemaakt wordt volgens een proces dat wordt 25 aangeduid als normale korrelgroei. In afwezigheid van MgO of indien de concentratie hiervan in Al_2O_3 te laag is, is de groei van korrels in de late stadia van het sinteren, wanneer de dichtheid meer dan circa 98 % bedraagt, buitengewoon snel en niet-uniform, waardoor de vervaardiging van keramische materialen met een geregelde korrelgrootte onmogelijk gemaakt 30 wordt. De noodzakelijke hoeveelheid MgO komt overeen met de oplosbaarheids-grens van MgO in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bij de sintertemperatuur, welke hoeveelheid circa 0,03 gew.% bedraagt. Grotere gehalten aan MgO zijn eveneens werkzaam voor wat betreft het regelen van de korrelgroei, maar de overmaat MgO (dat wil zeggen boven de oplosbaarheids-grens) vormt een tweede fase, gewoonlijk 35 spinel, dat wil zeggen magnesiumaluminaat, MgAl_2O_4 , welke fase aanwezig is in de vorm van kristallieten die tussen de korrels $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verdeeld zijn. Deze insluitels van de tweede fase zijn ongewenst daar zij bijdragen aan

lichtverstrooiing, dat wil zeggen ze verminderen de lichttransmissie van het produkt. Derhalve bevat het gewenste eindprodukt de minimale hoeveelheid MgO, die voldoende is voor het regelen van de korrelgroei en het verwijderen van poriën.

5 De tot nu toe optredende moeilijkheid bij het vervaardigen van sterk doorschijnend aluminiumoxide vindt zijn oorzaak in de omstandigheid dat het magnesiumdoteringsgehalte tijdens het sinteren in waterstof verlaagd wordt ten gevolge van de vluchtigheid van dit materiaal. Hierdoor is het nodig in de uitgangsmaterialen een groter doteringsgehalte toe te passen
10 ter compensatie van de bij het sinteren optredende verliezen. De mate van verdamping van Mg hangt echter af van een aantal parameters, zoals de temperatuur, de volume-stroomsnelheid en het dauwpunt van waterstof door de oven, ^{de}verhittingssnelheid, de verblijfstijd, de dikte van het gesinterde lichaam, de afmetingen van de uitrusting van de oven en de lineaire snelheid van de sinteratmosfeer bij het oppervlak van de gesinterde voorwerpen.
15 Sommige van deze parameters zijn moeilijk te regelen, zodat het in de praktijk onmogelijk is het sinteren zodanig uit te voeren dat uiteindelijk een produkt met het ideale gehalte aan MgO verkregen wordt. Om praktische redenen was het nodig met een verhoogd gehalte aan MgO te werken, waarbij
20 een zekere mate van transmissie wordt opgeofferd ten einde regeling van de korrelgroei te waarborgen. Zodoende bevatte het verkregen produkt steeds enig magnesiumaluminaat (tweede fase), dat kan worden geëlimineerd door sterke verhitting in een droge atmosfeer, maar deze verhitting veroorzaakt een te sterke korrelgroei die het produkt zwak maakt.

25 Daarentegen wordt volgens de onderhavige werkwijze een belangrijk verlies aan magnesium tijdens het sinteren vermeden en wordt het mogelijk gemaakt dat het magnesiumgehalte van het gesinterde keramische lichaam vooraf bepaald kan worden. Daar bij de onderhavige werkwijze geen belangrijk verlies aan magnesium optreedt, is deze werkwijze flexibeler dan de bekende werkwijzen. Zo is de onderhavige werkwijze bijvoorbeeld niet in belangrijke mate gevoelig voor parameters zoals de volume-stroomsnelheid van waterstof door de oven, temperatuurgradiënten tijdens het sinteren of het dauwpunt van de voor het sinteren toegepaste waterstofatmosfeer.
30

Volgens de uitvinding wordt ZrO_2 en/of HfO_2 in bepaalde hoeveelheden
35 toegevoegd aan aluminiumoxide, dat gedoteerd is met MgO, waardoor precipitatie van de spinelfase voorkomen wordt indien de samenstelling in waterstof gesinterd wordt. Verder vindt geen te sterke korrelgroei plaats in de monsters die het onderhavige toevoegsel bevatten, ofschoon gelijktijdig gesinterde aluminiumoxidemonsters, die alleen gedoteerd waren met dezelfde

hoeveelheid MgO, een duidelijke "uit de hand gelopen" korrelgroei vertonen. Aangenomen wordt dat het waargenomen effect toe te schrijven is aan een toename van de oplosbaarheid van MgO in Al_2O_3 ten gevolge van de aanwezigheid van het onderhavige toevoegsel. Verder wordt aangenomen dat de ver-
5 hoogte oplosbaarheid een verlaagde werkzaamheid van Mg in Al_2O_3 bewerkstelligt en leidt tot een verminderde verdamping van Mg. Evenzo wordt hierdoor de afwezigheid van spinelprecipitaten in het uiteindelijke produkt verklaard.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande gedetailleerde beschrijving en de bijgevoegde figuren.
10

Figuur 1 is een microfoto (65 X vergroot) die de voorzijde toont van een gesinterde aluminiumoxideschijf die onder toepassing van MgO en ZrO_2 volgens de uitvinding verkregen is.

Figuur 2 is een microfoto (11 X vergroot) die de voorzijde toont van
15 een gesinterde schijf die op dezelfde wijze als de schijf van fig. 1 verkregen is, echter zonder toepassing van ZrO_2 .

Kort gezegd verschaft men volgens de onderhavige werkwijze voor het vervaardigen van een optisch doorschijnend, polykristallijn, gesinterd lichaam een ten minste in hoofdzaak homogene dispersie van aluminiumoxide, MgO of een voorprodukt hiervan, en een toevoegsel, en wel ZrO_2 en/of HfO_2 of voorprodukt(en) hiervan, welk aluminiumoxide een samenstelling bezit die uiteenloopt van $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tot ten minste circa 80 gew.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ waarbij het resterende aluminiumoxide van een andere polymorfe vorm is dan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, waarbij het MgO aanwezig is in een hoeveelheid die uiteenloopt van circa
25 0,03 gew.% tot minder dan circa 0,15 gew.% van het aluminiumoxide, het ZrO_2 aanwezig is in een hoeveelheid die uiteenloopt van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,07 gew.% van het aluminiumoxide, het HfO_2 aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 0,003 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide, en het mengsel van ZrO_2 en HfO_2 iedere verhouding tussen ZrO_2 en
30 HfO_2 kan bezitten en aanwezig is in een totale hoeveelheid uiteenlopende van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide, welke dispersie een gemiddelde kristallietgrootte van circa 0,05 micron tot minder dan 1 micron bezit; de dispersie vormt tot een groen lichaam met een dichtheid van ten minste circa 30 % van de theoretische dichtheid van
35 $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide; en het lichaam in een atmosfeer van waterstof met een dauwpunt boven -30°C sintert bij een sintertemperatuur van circa $1750^\circ - 1950^\circ\text{C}$ onder verkrijging van een gesinterd lichaam van theoretische dichtheid, namelijk de dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide, waarbij het voorprodukt volledig ontleedt beneden de sinter-

temperatuur onder vorming van het oxide en gas als nevenprodukt, welk gesinterd lichaam magnesium bevat in een hoeveelheid die equivalent is aan circa 0,03 gew.% MgO tot minder dan circa 0,15 gew.% MgO, betrokken op het lichaam, en zircon, hafnium of een mengsel hiervan, welk zircon aanwezig is in een hoeveelheid die equivalent is aan meer dan circa 0,002 gew.% ZrO_2 tot circa 0,07 gew.% ZrO_2 , betrokken op het gesinterde lichaam, welk hafnium aanwezig is in een hoeveelheid die equivalent is aan meer dan 0,003 gew.% HfO_2 tot circa 0,12 gew.% HfO_2 , betrokken op het gesinterde lichaam, en welk mengsel iedere verhouding tussen zircon en hafnium kan bezitten en aanwezig is in een hoeveelheid die equivalent is aan meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,12 gew.% van de di-oxiden hiervan, betrokken op het gesinterde lichaam.

Onder "optisch doorschijnend, polykristallijn gesinterd lichaam" wordt hier verstaan een lichaam dat licht of straling van zichtbare golflengte in voldoende mate kan doorlaten om dit lichaam geschikt te maken voor optische toepassingen zoals omhullingen voor boogbuizen.

Volgens de onderhavige werkwijze vormt men een deeltjesvormige homogene of ten minste in hoofdzaak homogene dispersie van aluminiumoxide, MgO en toevoegsel. Desgewenst kan volgens de onderhavige werkwijze een anorganisch of organisch voorprodukt van MgO of het toevoegsel toegepast worden. Het voorprodukt dient te ontleden onder vorming van het oxide en gas of gassen als nevenprodukt alvorens de sintertemperatuur bereikt wordt, waarbij geen verontreinigingen in het gesinterde lichaam resteren. Representatieve voorbeelden van volgens de onderhavige werkwijze geschikte voorprodukten van MgO of toevoegsel zijn de carbonaten, hydroxiden, nitraten en stearaten van magnesium, zircon en hafnium. Het voorprodukt dient toegepast te worden in een hoeveelheid die voldoende is om het betreffende oxide in de gewenste hoeveelheid te vormen.

De samenstelling van het volgens de onderhavige werkwijze toegepaste aluminiumoxide kan uiteenlopen van $\alpha-Al_2O_3$ tot ten minste circa 80 gew.% $\alpha-Al_2O_3$ en voor de rest aluminiumoxide van een andere polymorfe vorm dan $\alpha-Al_2O_3$. De voorkeur wordt gegeven aan $\alpha-Al_2O_3$ daar dit materiaal de kleinste krimp bij het sinteren en de beste regeling van de korrelgroei geeft.

Volgens de onderhavige werkwijze kan het aluminiumoxide van commerciële of technische kwaliteit zijn. Met name dient het aluminiumoxide geen verontreinigingen te bevatten die een belangrijk nadelig effect op de gewenste optische transmissie-eigenschappen van het verkregen gesinterde produkt hebben, en bij voorkeur bezit het aluminiumoxide een zuiverheid van ten minste circa 99,5 %.

MgO wordt toegepast in een hoeveelheid uiteenlopende van circa 0,03 gew.% tot minder dan circa 0,15 gew.% van het aluminiumoxide. Een hoeveelheid MgO van minder dan circa 0,03 gew.% (betrokken op het aluminiumoxide) geeft een keramisch lichaam met een te sterke korrelgroei.

5 Anderzijds geven hoeveelheden MgO van 0,15 gew.% of meer geen keramisch lichaam met geschikte lichttransmissie-eigenschappen. Ter verkrijging van de beste resultaten en ter waarborging van een gesinterd lichaam met één enkele fase, wordt de voorkeur gegeven aan circa 0,03 gew.% MgO, betrokken op het aluminiumoxide.

10 Het volgens de onderhavige werkwijze toegepaste toevoegsel wordt gekozen uit ZrO_2 , HfO_2 of een mengsel hiervan.

ZrO_2 wordt toegepast in een hoeveelheid uiteenlopende van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,07 gew.%, betrokken op het aluminiumoxide. Hoeveelheden ZrO_2 van 0,002 gew.% en minder zijn bij de onderhavige werkwijze 15 niet doelmatig. Anderzijds veroorzaakt een hoeveelheid ZrO_2 van meer dan 0,07 gew.% de vorming van een tweede fase en leidt een dergelijke hoeveelheid tot minder regeling van de korrelgroei. Voor de beste resultaten bedraagt de hoeveelheid ZrO_2 circa 0,01 - 0,04 gew.% van het aluminiumoxide.

HfO_2 wordt toegepast in een hoeveelheid uiteenlopende van meer dan 20 0,003 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide. Hoeveelheden HfO_2 van 0,003 gew.% en minder zijn volgens de onderhavige werkwijze niet doelmatig. Anderzijds veroorzaakt een hoeveelheid HfO_2 van meer dan 0,12 gew.% de vorming van een tweede fase en leidt een dergelijke hoeveelheid tot minder regeling van de korrelgroei. Voor de beste resultaten bedraagt de hoeveelheid HfO_2 circa 0,01 - 0,07 gew.%, betrokken op het aluminiumoxide. 25

Men kan volgens de uitvinding ook een mengsel van ZrO_2 en HfO_2 in iedere verhouding tussen ZrO_2 en HfO_2 toepassen in een totale hoeveelheid uiteenlopende van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide. Hoeveelheden van het mengsel van ZrO_2 en HfO_2 van 0,002 gew.% 30 en minder zijn volgens de onderhavige werkwijze niet doelmatig. Anderzijds veroorzaakt een hoeveelheid mengsel van ZrO_2 en HfO_2 van meer dan 0,12 gew.% de vorming van een tweede fase en leidt een dergelijke hoeveelheid tot minder regeling van de korrelgroei. Voor de beste resultaten bedraagt de hoeveelheid mengsel van ZrO_2 en HfO_2 circa 0,01 - 0,07 gew.% van het aluminium- 35 oxide. Volgens de uitvinding hangen de hoeveelheden MgO en toevoegsel, dat wil zeggen ZrO_2 , HfO_2 of een mengsel hiervan, alsmede de samenstelling van het mengsel van ZrO_2 en HfO_2 , af van de in het uiteindelijke produkt gewenste eigenschappen; deze hoeveelheden en samenstelling kunnen empirisch bepaald worden. Zo geeft bijvoorbeeld MgO in een hoeveelheid van circa

0,03 gew.% met circa 0,01 - 0,04 gew.% ZrO_2 of HfO_2 , betrokken op het aluminiumoxide, of met een mengsel van ZrO_2 en HfO_2 van circa 0,01 - 0,07 gew.% van het aluminiumoxide, een uit één fase bestaand keramisch lichaam met een hoge optische transmissie, dat wil zeggen een lichaam dat in aanzienlijke mate optisch doorschijnend is. Wanneer echter het MgO-gehalte een waarde van 0,05 gew.% nadert, kan het verkregen gesinterde lichaam één enkele fase bevatten of tevens een geringe hoeveelheid van een of meer secundaire fasen die niet voldoende is om de optische transmissie-eigenschappen, dat wil zeggen de optische doorschijnendheid, in belangrijke mate te beïnvloeden. Een verdere verhoging van het MgO-gehalte vergroot het volume^{van} materiaal van de secundaire fase in het gesinterde lichaam, waardoor de lichtverstrooiing door het gesinterde lichaam verhoogd wordt, dat wil zeggen de optische doorschijnendheid wordt verminderd.

Het aluminiumoxide, het MgO en het toevoegsel of de voorprodukten van het MgO en het toevoegsel kunnen volgens een aantal methoden gemengd worden, bijvoorbeeld malen met kogels, malen met trillingen of malen met een straal, onder verkrijging van een aanzienlijk of praktisch uniforme of homogene dispersie of mengsel. Hoe uniformer de dispersie, des te uniformer is de microstructuur en derhalve de eigenschappen van het verkregen gesinterde lichaam.

Een representatieve mengmethode wordt gevormd door malen met kogels, bij voorkeur met kogels van een materiaal zoals $\alpha-Al_2O_3$ dat een geringe slijtage vertoont en geen belangrijk nadelig effect op de gewenste eigenschappen in het uiteindelijke produkt heeft. Desgewenst kan dit malen ook worden toegepast om eventuele agglomeraten af te breken en alle materialen te verkleinen tot vergelijkbare deeltjesgrootten. Het malen kan in droge toestand worden uitgevoerd of met een charge die gesuspenderd is in een vloeibaar medium dat inert is ten opzichte van de bestanddelen. Representatieve vloeistoffen zijn water, ethanol en tetrachloorkoolstof. De maalperiode loopt binnen ruime grenzen uiteen en hangt grotendeels af van de hoeveelheid, de gewenste mate van verkleining van de deeltjesgrootte en het type maalinrichting. In het algemeen loopt de maalperiode uiteen van circa 1 uur tot circa 100 uren. In vochtige toestand gemalen materiaal kan volgens een aantal gebruikelijke methoden gedroogd worden ter verwijdering van het vloeibare medium. Bij voorkeur wordt dit materiaal gedroogd door sproeidrogen. In de onderhavige dispersie loopt de gemiddelde kristallietgrootte uiteen van circa 0,05 micron, dat wil zeggen een gemiddeld specifiek oppervlak van circa $30\ m^2/g$ tot minder dan 1 micron. Een gemiddelde kristallietgrootte van minder dan circa 0,05 micron is niet geschikt daar

het in dit geval in het algemeen moeilijk of onpraktisch is het poeder te verdichten tot dichtheden van ten minste 30 % van de theoretische waarde. Anderzijds geeft een gemiddelde kristallietgrootte van 1 micron of meer een keramisch lichaam met een uiteindelijke dichtheid die kleiner is dan
5 de theoretische dichtheid van saffier. Bij voorkeur loopt de gemiddelde kristallietgrootte van de dispersie uiteen van circa 0,09 micron, dat wil zeggen een gemiddeld specifiek oppervlak van circa $16 \text{ m}^2/\text{g}$, tot circa 0,5 micron, dat wil zeggen een gemiddeld specifiek oppervlak van circa $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Men kan een aantal methoden toepassen om het poedervormige mengsel (homogene dispersie) tot een groen lichaam te vormen. Zo kan het mengsel bijvoorbeeld worden geëxtrudeerd, onderworpen aan spuitgieten, in een matrix geperst, isostatisch geperst of als slip gegoten ter verkrijging van het groene lichaam met de gewenste vorm. Eventueel toegepaste smeermiddelen, bindmiddelen of soortgelijke materialen, die gebruikt worden bij
15 het in een bepaalde vorm brengen van het poedervormige mengsel, dienen geen belangrijk nadelig effect op het verkregen gesinterde lichaam te hebben. Deze materialen zijn bij voorkeur van het type dat bij verhitting op betrekkelijk lage temperaturen, bij voorkeur beneden 500°C , verdampt waar-
20 bij geen belangrijk residu achterblijft. Het groene lichaam dient een dichtheid van ten minste 30 % en bij voorkeur van 45 % of meer van de theoretische dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide te bezitten ten einde verdichting tijdens het sinteren te bevorderen en de theoretische dichtheid te verkrijgen.

25 Bij voorkeur wordt het groene lichaam of perslichaam vóór het sinteren vooraf verhit (gebrand) in een zuurstof bevattende atmosfeer, zoals lucht, bij een temperatuur van circa $800^\circ - 1300^\circ\text{C}$ en bij voorkeur circa 1100°C , ten einde verontreinigingen, waaronder vormhulpmiddelen en water, die een belangrijk nadelig effect op de optische doorschijnendheid van het gesinterde lichaam hebben, te verwijderen. De toegepaste verhittingstemperatuur
30 en verhittingstijd worden empirisch bepaald en hangen grotendeels af van het aanwezige gehalte aan verontreinigingen en de dikte van het lichaam; in het algemeen bedraagt de verhittingstijd circa 1 - 5 uren. Deze voorverhitting maakt het mogelijk dat de sinteratmosfeer vrij is van verontreinigingen en verleent voldoende sterkte aan het perslichaam om dit gemakkelijker te hanteren en machinaal te bewerken. Verder worden door deze
35 verhitting gewoonlijk de voorprodukten van MgO en het toevoegsel ontleed.

Het groene of voorverhitte lichaam wordt gesinterd in een atmosfeer van waterstof met een dauwpunt boven -30°C . Het dauwpunt van de waterstof

is niet kritisch. In de praktijk kan dit dauwpunt tot circa 30°C bedragen, en in het algemeen bedraagt het dauwpunt circa -10°C tot circa 20°C. Volgens de uitvinding is de sinteratmosfeer van waterstofgas een stromende atmosfeer die slechts voldoende stromend behoeft te zijn om gasvormige
5 produkten die aanwezig kunnen zijn, normaliter ten gevolge van verontreinigingen, te verwijderen. In het algemeen hangt de stroomsnelheid van het waterstofgas af van de afmetingen van de ovenbelasting en enigszins van de sintertemperatuur. De sinteratmosfeer heeft een atmosferische of ongeveer atmosferische druk of een verlaagde druk, bijvoorbeeld een verlaagde druk
10 tot circa 200 micron.

De sintertemperatuur loopt uiteen van circa 1750°C tot circa 1950°C en bij voorkeur van circa 1800°C tot 1900°C. Sintertemperaturen beneden circa 1750°C geven een gesinterd lichaam dat niet doorschijnend is wegens de geringe korrelgrootte. Anderzijds geven temperaturen boven 1950°C een
15 gesinterd lichaam met korrels die te groot zijn waardoor het lichaam een geringe sterkte bezit.

De verhittingssnelheid op de sintertemperatuur hangt in sterke mate af van de voorverhittingsbehandeling en het gehalte aan verontreinigingen in het als uitgangsmateriaal gebruikte aluminiumoxidepoeder. Wanneer het
20 groene lichaam of perslichaam tevoren verhit is ter verwijdering van verontreinigingen, kan men voor het verhitten op de sintertemperatuur gewoonlijk verhittingssnelheden tot circa 600°C per uur toepassen. Wanneer het lichaam echter niet voorverhit is, dient de verhittingssnelheid zodanig te zijn dat verontreinigingen verwijderd worden alvorens het lichaam een tem-
25 peratuur bereikt waarbij deze verontreinigingen ingesloten worden. Wanneer het lichaam niet voorverhit is, kan de verhittingssnelheid tot circa 800°C bij voorkeur variëren, maar men behandelt het lichaam bij een temperatuur van circa 800°C - 1300°C in een zuurstof bevattende atmosfeer, zoals vochtige waterstof, bij voorkeur met een dauwpunt van ten minste circa 0°C, ter
30 verwijdering van verontreinigingen die een belangrijk nadelig effect op de optische doorschijnendheid van het gesinterde lichaam zouden hebben. De behandelingstemperatuur en de behandelingstijd zijn empirisch te bepalen, en hangen af van de te verwijderen verontreinigingen; gewoonlijk bedraagt de tijd echter circa 3 - 10 uren. Na deze warmtebehandeling kan het perslichaam
35 verhit worden op de sintertemperatuur onder toepassing van een verhittings-
snelheid die gewoonlijk tot circa 600°C per uur kan bedragen.

De sintertijd hangt grotendeels af van de sintertemperatuur en kan empirisch bepaald worden; een hogere sintertemperatuur vereist een kortere sintertijd. In het algemeen vereist een sintertemperatuur van circa 1800°C

een sintertijd van circa 10 uren en een sintertemperatuur van circa 1900°C een sintertijd van circa 3 uren ter verkrijging van het onderhavige gesinterde lichaam van theoretische dichtheid.

Een andere factor bij het bepalen van de sintertemperatuur en de sintertijd is het doteringsgehalte van het onderhavige toevoegsel. Bij verhoging van het gehalte aan toevoegsel neemt de korrelgrootte in het gesinterde lichaam toe bij constante sinteromstandigheden. Indien derhalve een bepaalde korrelgrootte gewenst is kan de sintertemperatuur en/of -tijd verminderd worden voor lichamen met een hoger gehalte aan het onderhavige toevoegsel binnen de vermelde grenzen.

Het onderhavige polykristallijne gesinterde lichaam bestaat in hoofdzaak uit aluminiumoxide, magnesium en zircon, hafnium of een mengsel hiervan. De hoeveelheid magnesium is equivalent aan een hoeveelheid MgO uiteenlopende van circa 0,03 gew.% tot minder dan 0,15 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het gesinterde lichaam. De hoeveelheid zircon is equivalent aan een hoeveelheid ZrO_2 uiteenlopende van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,07 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het gesinterde lichaam.

De hoeveelheid hafnium is equivalent aan een hoeveelheid HfO_2 uiteenlopende van meer dan 0,003 gew.% tot circa 0,12 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het gesinterde lichaam. Wanneer het gesinterde lichaam een mengsel van zircon en hafnium bevat, kan de verhouding tussen zircon en hafnium iedere waarde bezitten, en de hoeveelheid van dit mengsel is equivalent aan een hoeveelheid van de di-oxiden van deze elementen van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,12 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het gesinterde lichaam.

Volgens de onderhavige werkwijze treedt geen belangrijk verlies aan magnesium, zircon of hafnium op, dat wil zeggen het gehalte aan magnesium-, zircon- en/of hafniumionen in de dispersie verschilt niet belangrijk van de gehalten in het verkregen gesinterde lichaam. In het gesinterde lichaam zijn Mg, Zr en/of Hf in de vorm van oxiden aanwezig.

Het gesinterde lichaam bevat het aluminiumoxide geheel in de α -kristallijne vorm, dat wil zeggen alle andere in het uitgangsmateriaal aanwezige kristallijne polymorfe vormen van Al_2O_3 worden tijdens het sinteren omgezet in $\alpha-Al_2O_3$. Het gehalte aan zircon, hafnium en magnesium kan worden vastgesteld door emissiespectroscopie, röntgenfluorescentie-analyse, massaspectroscopie en smeltanalyse.

Het gesinterde lichaam kan gevormd worden door één enkele fase of door een primaire fase en een secundaire fase, welke secundaire fase minder

dan circa 1 vol.% van het totale volume van het gesinterde lichaam vormt. De fasesamenstelling van het gesinterde lichaam kan worden vastgesteld door middel van optische microscopie. Met "één enkele fase" of "primaire fase" wordt hier de α -aluminiumoxidefase bedoeld.

5 De fasesamenstelling kan bepaald worden met een combinatie van methoden, bijvoorbeeld kwantitatieve optische metallografie met dunne delen gecombineerd met het identificeren van de in geringe hoeveelheid voorkomende fasen door elektronenstraal-microanalyse. Uit deze methoden blijkt dat bij aanwezigheid van geringe hoeveelheden MgO en het toevoegsel secundaire
10 fasen afwezig zijn, dat wil zeggen het lichaam wordt dan gevormd door één enkele fase. Bij aanwezigheid van betrekkelijk grote hoeveelheden MgO en het toevoegsel zijn secundaire fasen aanwezig. De secundaire fase of fasen vormen kristallieten die verdeeld zijn over korrels van de primaire fase. Vaak bevat de secundaire fase oxiden van aluminium, magnesium en zirconium
15 en/of hafnium. De grootte van de deeltjes van de secundaire fase loopt uiteen van circa 2 micron tot circa 20 micron en neemt in het algemeen toe met toenemende sintertijd en sintertemperatuur. Het onderhavige, uit één fase bestaande gesinterde lichaam bevat circa 0,03 gew.% MgO en circa 0,01 gew.% tot circa 0,07 gew.% ZrO_2 en/of HfO_2 , betrokken op het totale
20 gewicht van het gesinterde lichaam.

Het onderhavige polykristallijne gesinterde lichaam bezit de theoretische dichtheid, dat wil zeggen een dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ of 100 %, dat wil zeggen de dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide. Een dergelijk gesinterd lichaam kan resterende kleine poriën bezitten, maar de
25 porositeit is niet aantoonbaar met dichtheidsmetingen op basis van vloeistofverplaatsing, dat wil zeggen de porositeit bedraagt minder dan 0,05 vol.%, betrokken op het totale volume van het gesinterde lichaam.

Het onderhavige polykristallijne gesinterde lichaam bezit een gemiddelde korrelgrootte van circa 15 - 100 micron. Een gemiddelde korrelgrootte
30 van minder dan circa 15 micron geeft het gesinterde lichaam gewoonlijk slechte optische eigenschappen. Anderzijds geeft een gemiddelde korrelgrootte van meer dan circa 100 micron het gesinterde lichaam een geringe sterkte. Voor de beste optische doorschijnendheid en sterkte, bezit het gesinterde lichaam bij voorkeur een gemiddelde korrelgrootte van circa
35 20 - 50 micron. Het onderhavige polykristallijne gesinterde lichaam is geschikt voor optische toepassingen zoals omhullingen voor boogbuizen.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande voorbeelden waarin de hieronder beschreven methode werd gevolgd (tenzij anders aangegeven):

Men gebruikte aluminiumoxidepoeder met een nominale zuiverheid van 99,9 % en met geen andere door röntgenstralen detecteerbare fasen dan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; dit aluminiumoxidepoeder bezit de onderstaande eigenschappen:

5	Verontreinigingen bepaald met emissiespectroscopie		ppm
		Na	< 2
		K	10
		Fe	20
		Si	< 20
10		Cr	2
		Mg	< 10
		Ca	< 3
		Specifiek oppervlak	$8,3 \text{ m}^2/\text{g}$
		Dichtheid	$3,89 \text{ g/cm}^3$
15		Deeltjesgrootte	$95 \% < 2\mu$
		Het specifieke oppervlak werd bepaald met behulp van een bij lage temperatuur uitgevoerde stikstofabsorptiemethode.	

Het sinteren werd uitgevoerd in een oven met elektrische weerstanden van molybdeen en een inwendige diameter van 7,5 cm, welke oven toegerust was voor het bewaken van de temperatuur en de waterdampconcentratie in de sinteratmosfeer.

De temperatuur werd gemeten met een optische pyrometer en gecorrigeerd op absorptie door het ovenraam.

Na iedere sinterproef werd de oven uitgeschakeld en het gesinterde lichaam in de oven tot kamertemperatuur afgekoeld.

Het stortgewicht van ieder perslichaam werd bepaald uit het gewicht en de afmetingen.

De dichtheid van het gesinterde produkt werd bepaald door waterverplaatsing volgens de methode van Archimedes.

Het sinteren werd uitgevoerd in stromende waterstof.

De krimp is de lineaire krimp ($\Delta L/L_0 (\%)$), het verschil in lengte tussen het niet-gesinterde lichaam (het perslichaam) en het gesinterde lichaam, L , gedeeld door de lengte van het perslichaam, L_0 . Deze krimp vormt een aanwijzing voor de mate van verdichting.

De dichtheid van het groene lichaam en het gesinterde monster is gebaseerd op de dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide, en een gesinterd lichaam met theoretische dichtheid bezit een dichtheid van 100 %, dat wil zeggen de dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide.

De dichtheden werden gemeten aan de vers gebrande gesinterde lichamen.

De mate van doorlating van straling door een materiaal wordt gegeven

door de transmissie, dat is de verhouding tussen de intensiteit van de doorgelaten bundel en de intensiteit van de invallende bundel; deze transmissie geldt voor straling van een bepaalde golflengte en voor een monster met een bepaalde dikte. De onderlinge betrekking tussen deze variabelen

5 wordt gegeven door de onderstaande formule:

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

waarin I en I_0 resp. de intensiteit van de doorgelaten bundel en de intensiteit van de invallende bundel zijn, d de dikte van het monster is, α de absorptiecoëfficiënt en k een constante die bepaald kan worden uit de
10 brekingsindex van het materiaal. Verder dienen de kegelhoek van de invallende bundel en de kegelhoek van de doorgelaten bundel opgegeven te worden. De bepaling aan gesinterde monsters werd uitgevoerd met een laserbundel met een golflengte van $0,63 \mu\text{m}$, zodat de kegelhoek van de invallende bundel praktisch 0 was. De kegelhoek van de doorgelaten bundel bedroeg circa
15 60° . De op deze wijze gedefinieerde transmissie wordt hier ook wel aangeduid als "lijntransmissie" ("in-line transmittance"). De op deze wijze verkregen waarden blijken significanter te zijn voor wat betreft de bepaling van verschillen in doorschijnende lichamen van aluminiumoxide dan andere waarden zoals totale transmissiewaarden of waarden voor spectrofotometrische transmissie-aftasting.
20

VOORBEELD I

In dit voorbeeld werden drie proeven uitgevoerd. Bij proef A bereidde men een poeder dat bestond uit aluminiumoxide en magnesiumstearaat, bij proef B was het poeder een homogene dispersie van aluminiumoxide, magnesiumstearaat en zirconstearaat, en bij proef C bestond het poeder alleen uit
25 aluminiumoxide.

Bij proef A voegde men 100 g aluminiumoxidepoeder toe aan 0,735 g magnesiumstearaat en maalde het mengsel met aluminiumoxidekogels van 7,5 mm gedurende 6 uren in 100 cm^3 tetrachloorkoolstof. Vervolgens werd de tetrachloorkoolstof verdampt en het poeder gedurende 2 uren droog gemalen en
30 door een nylonzeef met openingen van 0,149 mm gezeefd. Het magnesiumstearaat is een voorprodukt van magnesiumoxide en was equivalent aan 0,05 g magnesiumoxide.

Bij proef B voegde men 100 g aluminiumoxidepoeder toe aan 0,735 g
35 magnesiumstearaat en 0,40 g zirconstearaat; het mengsel werd op dezelfde wijze als in proef A verwerkt onder vorming van een homogene dispersie. Het zirconstearaat is een voorprodukt van zirconoxide en was equivalent aan 0,04 g zirconoxide. Bij proef C werd het aluminiumoxidepoeder op dezelfde wijze verwerkt als voor de charges van de proeven A en B.

Een groene schijf met een diameter van 25 mm en een dikte van 3 mm werd uit iedere poedervormige charge in een matrijs geperst bij 55 MPa tot een theoretische dichtheid van 47 %. Elk van de groene schijven werd gedurende 2 uren aan de lucht voorverhit (gebrand) op 1150°C en vervolgens op een dragerplaat van molybdeen in een sinteroven met molybdeenweerstand geplaatst. Tijdens deze voorverhitting ontleedden het magnesiumstearaat en het zirconiumstearaat onder vorming van MgO en ZrO₂, en verontreinigingen, die een nadelig effect op de optische doorschijnendheid van de gesinterde schijf zouden hebben, werden verwijderd.

De oven werd gedurende 2 uren gespoeld met waterstof uit een tank en vervolgens voerde men waterstof met een dauwpunt boven -30°C in de oven die vervolgens in 2 uren op een sintertemperatuur van 1880°C werd gebracht, gedurende 3 uren op 1880°C gehouden en daarna uitgeschakeld. Het dauwpunt van de waterstof, die een druk van circa 1 atmosfeer bezat, werd door middel van een zirconiumoxide-zuurstofsonde aan het stroomafwaarts gelegen uiteinde van de oven bepaald en bedroeg 0°C bij het begin van de periode van 3 uren bij 1880°C en verschoof geleidelijk naar lagere waarden tijdens de 3 uren durende sinterperiode. Het aan het einde van de proef gemeten dauwpunt bedroeg circa -10°C.

De gesinterde schijven ondergingen een krimp van 23 %. Elk van de gedoteerde monsters, dat wil zeggen de gesinterde schijven van de proeven A en B, bereikten de theoretische dichtheid, dat wil zeggen een dichtheid van 3,98 g/cm³, en elk van de schijven bezat een dikte van 2,44 mm, terwijl de dichtheid van het niet-gedoteerde monster (alleen aluminiumoxide), dat wil zeggen de gesinterde schijf van proef C, 3,96 g/cm³ bedroeg, hetgeen overeenkomt met een theoretische dichtheid van 99,3 %.

De gesinterde schijf van proef B (een schijf volgens de uitvinding) bezat een witachtige kleur en een optisch hoge doorschijnendheid, dat wil zeggen de schijf liet licht in aanzienlijke mate door, en bij het drukken van de schijf tegen een krant kon de krant zonder moeite gelezen worden. De gesinterde schijf van proef A, die alleen was gedoteerd met MgO, was eveneens optisch doorschijnend maar vertoonde een troebelheid die de schijf van proef B niet bezat, dat wil zeggen zijn helderheid was aanzienlijk minder dan de helderheid van de schijf van proef B. De gesinterde schijf van alleen aluminiumoxide van proef C was wit en ondoorzichtig.

De gesinterde schijf van proef B, die gedoteerd was met zowel MgO als ZrO₂, bestond uit uniforme korrels van circa 35 micron (zie fig. 1). Fig. 1 toont de microstructuur van één zijde van de gesinterde schijf van proef B. De oppervlakken van de niet-gedoteerde gesinterde schijf van

alleen aluminiumoxide (proef C) bezat een microstructuur die soortgelijk aan die welke is weergegeven in fig. 2, bestaande uit grote korrels met een lengte tot 3 mm. De oppervlakken van de gesinterde schijf van proef A, dat wil zeggen het monster dan alleen met MgO was gedoteerd, bezat een
5 structuur van te grote korrels met een lengte tot 3 mm. Eén van de zijden van de gesinterde schijf van proef A is in fig. 2 weergegeven en hieruit blijkt de microstructuur. De gesinterde schijven van de proeven A en C ondergingen tijdens het sinteren een te sterke korrelgroei waardoor ze mechanisch zwak werden. Van de schijven van de drie proeven A, B en C,
10 verkreeg alleen de schijf van proef B, die zowel MgO als ZrO_2 bevatte, de vereiste korrel-microstructuur alsmede de hoge optische doorschijnendheid.

Een dun deel van de gesinterde schijven van de proeven B en A, dat over de dikte van het monster gesneden was en een dikte van circa 50 micron bezat, werd met een optische microscoop onderzocht in wit licht. Er werden
15 geen precipitaten van de tweede fase waargenomen in het gesinterde monster B, terwijl een grote hoeveelheid precipitaat, korrels van 1 - 3 micron, die typerend zijn voor magnesiumaluminaat, waargenomen werden in delen van het gesinterde monster A, in het bijzonder nabij de hartlijn. Uit röntgen-fluorescentie-analyse van het gesinterde monster B, waarvan het oppervlak
20 enigszins afgeslepen was, bleek de aanwezigheid van 290 ppm zircon, overeenkomende met 0,0364 gew.% zirconoxide, betrokken op de gesinterde schijf.

VOORBEELD II

De in dit voorbeeld toegepaste werkwijze was dezelfde als in Voorbeeld I, behalve voor wat betreft de sinteratmosfeer. De voor het vervaardigen van de gesinterde schijven in de drie proeven van dit voorbeeld toe-
25 gepaste methode was dezelfde als in Voorbeeld I, waarbij de proeven A', B' en C' van dit voorbeeld overeenkwamen met resp. de proeven A, B en C van Voorbeeld I, echter met dit verschil dat het sinteren plaatsvond in een waterstofatmosfeer die bij kamertemperatuur was verzadigd met waterdamp.
30 Het dauwpunt van de voor het sinteren toegepaste waterstofatmosfeer werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I bepaald en bedroeg circa 20°C.

De gesinterde schijven ondergingen een krimp van 23 %. De gedoteerde monsters, dat wil zeggen de gesinterde schijf van proef A', die gedoteerd was met MgO, en de gesinterde schijf van proef B', die gedoteerd was met
35 MgO en ZrO_2 , verkregen beide de theoretische dichtheid, dat wil zeggen een dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$, en elk van deze monsters bezat een dikte van 2,44 mm, terwijl de dichtheid van het niet-gedoteerde monster van alleen aluminiumoxide, dat wil zeggen de gesinterde schijf van proef C', een dichtheid bezat van $3,96 \text{ g/cm}^3$, overeenkomend met een dichtheid van 99,3 %

van de theoretische waarde.

De gesinterde schijf van proef B', dat wil zeggen de schijf volgens de uitvinding, bezat een witachtige kleur en een optisch hoge doorschijnendheid, dat wil zeggen de schijf liet in aanzienlijke mate wit licht door, en bij het drukken van de schijf tegen een krant kon de krant zonder moeite gelezen worden. De helderheid van de schijf was dezelfde als van de schijf van proef B van Voorbeeld I. De gesinterde schijf van proef A', die alleen was gedoteerd met MgO , was eveneens optisch doorschijnend maar vertoonde een troebelheid die de schijf van proef B' niet bezat, dat wil zeggen zijn helderheid was aanzienlijk minder dan de helderheid van de schijf van proef B'. De gesinterde schijf van alleen aluminiumoxide van proef C' was wit en ondoorzichtig.

De gesinterde schijf van proef B', die zowel met MgO als met ZrO_2 gedoteerd was, bestond uit uniforme korrels. Zijn microstructuur was dezelfde als in fig. 1 weergegeven. De oppervlakken van de niet-gedoteerde gesinterde schijf van alleen aluminiumoxide (proef C') bezaten een soortgelijke microstructuur als weergegeven in fig. 2, bestaande uit grote korrels met een lengte tot 3 mm, hetgeen wees op een ongeregelde korrelgroei.

De gesinterde schijf van proef A', die alleen met MgO was gedoteerd, vertoonde een te sterke korrelgroei aan het vrijliggende oppervlak dat zich van de randen naar binnen uitstreckte, maar een regelmatige fijne microstructuur van de korrels aan de zijde die tijdens het sinteren tegenover de dragerplaat van molybdeen was gelegen. De gesinterde schijf van proef B', de schijf volgens de uitvinding, die gedoteerd was met MgO en ZrO_2 , bestond geheel uit fijne uniforme korrels en bezat een gemiddelde korrelgrootte van circa 35 micron. Zijn microstructuur was in hoofdzaak dezelfde als de in fig. 1 weergegeven structuur. Van de drie schijven van de proeven A', B' en C' verkreeg alleen de schijf van proef B', die zowel MgO als ZrO_2 bevatte, de vereiste korrel-microstructuur alsmede een hoge optische doorschijnendheid.

Een dun deel van de gesinterde schijf van proef B', dat een dikte van circa 50 micron bezat, werd onderzocht met een optische microscoop in wit licht en bleek uit één enkele fase te bestaan.

VOORBEELD III

In dit voorbeeld werden vijf proeven uitgevoerd. De poedervormige charge voor iedere proef werd op dezelfde wijze als beschreven in Voorbeeld I bereid. Voor de bereiding van de poedervormige charge van proef D gebruikte men 0,735 g magnesiumstearaat; in proef E gebruikte men 0,735 g magnesiumstearaat en 0,02 g zirconstearaat, in proef F 0,735 g magnesium-

stearaat en 0,20 g zirconstearaat, in proef G 0,735 g magnesiumstearaat en 0,40 g zirconstearaat en in proef H 0,735 g magnesiumstearaat en 0,67 g zirconstearaat.

Uit elk van de poedervormige charges werd op dezelfde wijze als in
5 Voorbeeld I een groene schijf met een dichtheid van 47 % van de theoretische waarde gevormd. Elk van de groene schijven werd op dezelfde wijze als in Voorbeeld I voorverhit, waardoor verontreinigingen werden verwijderd en het als voorprodukt dienende stearaat werd ontleed onder vorming van de oxiden in de in Tabel A vermelde hoeveelheden.

10 De oven werd gedurende 2 uren met waterstof uit een tank gespoeld en vervolgens werd in een ijsbad met water verzadigde waterstof in de oven gevoerd; hierna werd de oven in 2 uren op 1880°C gebracht, gedurende 3 uren op 1880°C gehouden en vervolgens uitgeschakeld. Het dauwpunt van de waterstof, die een druk van circa 1 atmosfeer bezat, werd aan het stroomafwaarts
15 gelegen uiteinde van de oven bepaald door middel van een zirconoxidezuurstofsonde, en bedroeg 0°C.

De gesinterde schijven ondergingen een krimp van 23 %; elk van de schijven bezat een dikte van 2,44 mm en verkreeg de theoretische dichtheid, dat wil zeggen een dichtheid van 3,98 g/cm³.

20 De proeven zijn in Tabel A weergegeven. De samenstelling van het perslichaam is uitgedrukt als de gewichtspercentages MgO en ZrO₂, betrokken op het aluminiumoxide.

Elk van de gesinterde schijven van de uitvinding van de proeven F, G en H, bezat een witachtige kleur en was optisch sterk doorschijnend, dat
25 wil zeggen iedere schijf liet in sterke mate wit licht door; elk van de schijven werd tegen een krant gedrukt en de krant kon dan zonder moeite gelezen worden. De gesinterde schijf van proef D, die alleen met MgO was gedoteerd, was eveneens optisch doorschijnend maar vertoonde een troebelheid die de schijven van de proeven F, G en H niet bezaten, dat wil zeggen
30 zijn helderheid was aanzienlijk minder dan de helderheid van de schijven van de proeven F, G en H. De gesinterde schijf van proef E was minder troebel dan de schijf van proef D en niet zo helder als de gesinterde schijven van de proeven F, G en H, waaruit bleek dat 0,002 gew.% ZrO₂ onvoldoende is om de gewenste resultaten te geven.

35 Een dun deel (dikte circa 50 micron) van elke gesinterde schijf werd onderzocht met een optische microscoop in wit licht; het bleek dat de schijven van de proeven F, G en H uit één enkele fase bestonden.

Voor het onderzoek werd elke gesinterde schijf afgeslepen en optisch gepolijst tot wafels met een dikte van 0,76 mm.

TABEL A

Proef No.	Samenstelling perslichaam		Gesinterd lichaam			
	Gew. % (als oxiden) betrokken op aluminiumoxide		Optisch uiterlijk	Optische "lijn-transmissie" % (dikte 76 mm)	Precipitaten van $MgAl_2O_4$	Gemiddelde korrelgrootte, μ
	MgO %	ZrO ₂ %				
D	0,05	---	troebel	60	wel	te sterke korrelgroei in oppervlak van schijf
E	0,05	0,002	troebel	--	--	"
F	0,05	0,02	witachtig, doorschijnend en helder	--	geen	32,0 (uniforme microstructuur)
G	0,05	0,04	"	76	geen	37,8 (uniforme microstructuur)
H	0,05	0,067	"	79	geen	49,6 (uniforme microstructuur)

8101128

Uit de optische "lijntransmissie" voor de proeven G en H blijkt dat de volgens de onderhavige werkwijze verkregen optische doorschijnendheid aanzienlijk groter was dan de bij proef D verkregen optische doorschijnendheid, bij welke laatste proef alleen MgO als doteringsmiddel werd toegepast.

5

VOORBEELD IV

Bij deze reeks van zeven proeven werd de toevoeging van magnesiumoxide gevarieerd bij een constant doteringsgehalte van zirconiumoxide.

Bij iedere proef werd de charge bereid door magnesiumstearaat en zirconiumstearaat toe te voegen aan 100 g poedervormig aluminiumoxide en het
10 mengsel gedurende 6 uren met aluminiumoxidekogels van 7,5 mm te malen in
100 cm³ tetrachloorkoolstof. Vervolgens werd de tetrachloorkoolstof verdampt en het verkregen poeder gezeefd door een zeef met openingen van
0,250 mm. Bij elke proef gebruikte men 0,40 g zirconiumstearaat. Bij proef
K voegde men 0,14 g magnesiumstearaat toe, bij proef L 0,28 g, bij proef
15 M 0,44 g, bij proef N 0,59 g, bij proef O 0,74 g, bij proef P 1,47 g en
bij proef Q 2,21 g.

Uit elke poedervormige charge werd een groene schijf met een diameter van 25 mm en een dikte van 3 mm bij 60 MPa in een matrijs geperst tot een
dichtheid van 47 % van de theoretische waarde. Elk van de groene schijven
20 werd gedurende 2 uren aan de lucht op 100°C voorverhit. Tijdens deze voorverhitting ontleedden het magnesiumstearaat en het zirconiumstearaat onder
vorming van MgO en ZrO₂. Tabel B geeft de samenstelling van het perslichaam
van een groene schijf, uitgedrukt in oxiden en betrokken op het gewicht
van het aluminiumoxide.

25 De oven werd gedurende 2 uren gespoeld met waterstof uit een tank, en
vervolgens voerde men waterstof met een dauwpunt boven -30°C in de oven;
de oven werd vervolgens in 2 uren op 1880°C gebracht, gedurende 3 uren op
1880°C gehouden en vervolgens uitgeschakeld. Het dauwpunt van de sinteratmosfeer van waterstof, die een druk van circa 1 atmosfeer bezat, werd
30 bepaald aan het stroomafwaarts gelegen uiteinde van de oven door middel
van een zirconiumoxide-zuurstofsonde en bedroeg +10°C. De dichtheid werd bepaald aan vers gebrande monsters.

Voor optische bepalingen en microscopische waarnemingen werden de gesinterde schijven geslepen tot wafels van circa 0,75 mm en optisch gepolijst. De "lijntransmissie" werd bepaald met een spectrofotometer over het
35 gehele spectrum van zichtbaar licht, dat wil zeggen van 0,3 micron tot
0,7 micron. (In tegenstelling tot de in Voorbeeld III toegepaste eenpuntsmethode zijn zowel de opvallende als de doorgelaten en gedetecteerde bundelhoeken bijna 0 en minder dan 1°.) In Tabel B is de vermelde transmissie

(in %) bepaald bij een golflengte van 0,64 micron. Deze gegevens zijn genormaliseerd tot een dikte van exact 0,75 mm.

TABEL B

Proef No.	Samenstelling perslichaam				Gesinterd lichaam			Chemische analyse	
	Gew. % (als oxide) betrokken op Al_2O_3		Dichtheid g/cm^3	Transmissie bij $\lambda = 0,640 \mu$ per $0,75 \text{ mm}$, %	Microscopische waarnemingen	MgO vlg. vochtige analyse, gew. %	ZrO ₂ vlg. röntgen-fluorescentie (inwendige van monster) gew. %	MgO vlg. vochtige analyse, gew. %	ZrO ₂ vlg. röntgen-fluorescentie (inwendige van monster) gew. %
	ZrO ₂ %	MgO %							
K	0,04	0,01	3,95	n.b.	Monster ondoorzichtig; aanwezigheid van spinel-precipitaten	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
L	0,04	0,02	3,96	n.b.	Monster vertoont slechts geïsoleerde doorschijnende gebieden; bijna ondoorzichtig	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M	0,04	0,03	3,98	32	Helder, doorschijnend; weinig geïsoleerde poriën; geen precipitaten	0,028	0,039	0,028	0,039
N	0,04	0,04	3,98	25	Helder, doorschijnend; weinig geïsoleerde poriën; geen precipitaten	0,039	0,036	0,039	0,036
O	0,04	0,05	3,98	21	Helder, doorschijnend; weinig geïsoleerde poriën; geen precipitaten	0,046	0,040	0,046	0,040
P	0,04	0,10	3,98	11	Doorschijnend, troebel; grote hoeveelheid precipitaten	n.b.	0,044	n.b.	0,044
Q	0,04	0,15	3,98	7,5	Doorschijnend, troebel; grote hoeveelheid precipitaten	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

8101128

5

10

15

20

25

30

De proeven M, N en O van Tabel B zijn volgens de uitvinding uitgevoerd. De gesinterde schijven met 100 ppm magnesiumoxide (proef K) en 200 ppm magnesiumoxide (proef L) waren ondoorzichtig en derhalve werd van deze schijven de optische transmissie niet bepaald. De ondoorzichtigheid werd
5 duidelijk veroorzaakt door de hoge resterende porositeit die ook weerspiegeld wordt in de dichtheid die kleiner is dan de theoretische dichtheid. Men kan derhalve geen optisch bruikbare keramische materialen verkrijgen wanneer minder dan circa 300 ppm MgO wordt toegevoegd.

Een toegevoegde hoeveelheid MgO van aanzienlijk meer dan circa 300 ppm
10 heeft de neiging de optische "lijntransmissie" te verlagen. Zo bleek bijvoorbeeld bij een gehalte aan magnesiumoxide van 100 ppm (proef P) en 1500 ppm (proef Q) uit microscopische waarneming van de gesinterde monsters dat een aanzienlijke hoeveelheid transparante precipitaten van magnesiumaluminaat met een deeltjesgrootte van 2 - 10 micron aanwezig waren.
15 Deze precipitaten werden niet waargenomen in gesinterde monsters (proeven M, N en O) die gedoteerd waren met 300, 400 en 500 ppm MgO. De gesinterde monsters van de proeven M, N en O bestonden uit één enkele fase. Verder bestonden de gesinterde monsters van de proeven M, N en O geheel uit fijne uniforme korrels met een gemiddelde korrelgrootte van circa 25 micron.
20 De gesinterde lichamen van de proeven M, N en O vertoonden verbeterde transmissiewaarden en zijn zeer geschikt voor optische toepassingen, in het bijzonder als omhullingen voor ontladingslampen.

VOORBEELD V

In dit voorbeeld bereidde men twee charges, R en S, van α -aluminium-
25 oxidepoeder met een deeltjesgrootte van minder dan 1 micron en met een MgO-gehalte van 0,0633 gew.%, voor het vormen door extrusie van buizen met een wanddikte van 0,75 mm door extrusiedragers identiek toe te voegen en te mengen. Aan een van de charges, namelijk charge R, werd 0,0826 g zirconoonittraat per 100 g droog poeder toegevoegd; deze toevoeging van zircon
30 bevattend voorprodukt was equivalent aan 0,04 g zirconoxide per 100 g droog poeder.

De charges R en S werden verder afzonderlijk gemengd, geëxtrudeerd als een buis, aan de lucht gedroogd, gedurende 3 uren aan de lucht op 1050°C voorverhit en vervolgens gedurende 4 uren op 1900°C verhit (gebrand)
35 in een wolfram-plaatgaasoven in een atmosfeer van waterstof met een dauwpunt boven -30°C maar beneden -10°C, onder verkrijging van een doorschijnende rechte buis met een inwendige diameter van 7,2 mm en een wanddikte van 0,75 mm en met een dichtheid die gelijk was aan de theoretische dichtheid (aluminiumoxide), namelijk 3,98 g/cm³. De korrelgrootte van de buizen

werden bepaald door een deel van het buismateriaal te onderzoeken met een optische microscoop. De totale optische diffuse transmissie van de buiswanden werd bepaald door toepassing van een methode met integrerende bolfotometer met een zodanige calibrering dat een gemeten waarde van 90 % of 5 meer totale transmissie door een wand van 0,75 mm van een standaardbuis met inwendige diameter van 7,2 mm aangeeft dat de optische kwaliteit voldoende is voor het vervaardigen van lampen. De resultaten zijn vermeld in Tabel C. Deze tabel toont dat met charge R, waarin naast MgO zirconiumnitraat was opgenomen (materiaal volgens de uitvinding) zowel een uniforme voor- 10 keurs-korrelgrootte wordt verkregen als transmissie-eigenschappen die aanvaardbaar zijn voor het vervaardigen van lampen, terwijl met charge S geen geregelde korrelstructuur wordt verkregen.

TABEL C

Samenstelling groen lichaam

Charge	Gew.% (als oxiden) betrokken op aluminiumoxide		Gesinterd lichaam	
	MgO %	ZrO ₂ %	Gemiddelde korrelgrootte (μ)	% Transmissie (totaal)
R	0,0633	0,040	25 (uniform)	94,5 %
S	0,0633	0	>300 (te grote korrels)	<94,5 %

VOORBEELD VI

In dit voorbeeld werden drie proeven uitgevoerd. Bij proef T bereidde 25 men een poedervormige charge bestaande uit aluminiumoxide en magnesiumoxide, terwijl voor de proeven U en V poedervormige charges, en wel homogene dispersies van aluminiumoxide en magnesiumoxide, met bepaalde toevoegingen van hafniumoxide werden bereid.

Bij proef T voegde men 100 g aluminiumoxide poeder toe aan 0,050 g 30 magnesiumoxidapoeder; het mengsel werd gedurende 3 uren vochtig gemalen met maalkogels van aluminiumoxide in methanol en de methanol verdampt, onder verkrijging van een homogene deeltjesvormige dispersie. De charges voor de proeven U en V werden verkregen door hafniumoxidapoeder toe te voegen aan afzonderlijke monsters van elk circa 20 g van de voor proef T 35 bereide poedervormige dispersie. De toegevoegde hoeveelheden hafniumoxidapoeder voor het bereiden van de poedervormige materialen voor de proeven U en V bedroegen resp. 0,0515 en 0,130 g hafniumoxidapoeder per 100 g van de voor proef T bereide dispersie. Elk van de mengsels voor proeven U en V werden vervolgens gedurende 3 uren vochtig gemalen met maalkogels van

aluminiumoxide in methanol onder verkrijging van homogene dispersies, in een luchtoven bij 80° - 100°C gedroogd, door een kunststofzeef met openingen van circa 74 µm gezeefd en vervolgens gedurende 1 uur op 500°C verhit om eventueel aanwezig water te verwijderen. Uit elk van de verkregen mengsels voor de proeven T, U en V vervaardigde men droog geperste schijven met een diameter van circa 1,5 cm en een dikte van 2 mm door de mengsels in matrijzen van wolframcarbide bij een druk van circa 70 MPa te persen. Tabel D geeft de samenstelling van elk perslichaam (groene schijf). De groene schijven werden gedurende 1 uur in een luchtoven op 1000°C voorverhit en vervolgens in een vochtige waterstofatmosfeer met een dauwpunt van circa -10°C gedurende 3 uren op 1850°C verhit. Elk van de gesinterde schijven bezat een dichtheid van 3,98 g/cm³, dat wil zeggen de theoretische dichtheid van aluminiumoxide. Elk van de gesinterde schijven werd geslepen tot een dikte van 0,75 mm en gepolijst door lappen met diamant.

Vervolgens bepaalde men de optische "lijntransmissie". Tabel D toont de waarden voor de optische "lijntransmissie" van de gepolijste gesinterde schijven en de door lineaire analyse aan het oppervlak bepaalde korrelgrootten van de gesinterde schijven.

TABEL D

Proef No.	Samenstelling perslichaam		Gesinterd lichaam					% Toename van "lijntransmissie" t.o.v. proef T
	Gew.%, betrokken op aluminiumoxide		Traject gemiddelde korrel- grootte (μ)	Aanwezigheid van te grote korrelstructuur	Aanwezige korrel- grensfasen	"Lijntransmissie" %		
	HfO ₂ %	MgO %						
T	0	0,05	15-80	Geen	Geen	59	--	
U	0,0515	0,05	17-22	Geen	Geen	67	13,5	
V	0,130	0,05	17-25	Geen	Gering	62	5,1	

Uit een vergelijking van de proeven U en V uit Tabel D, welke proeven volgens de uitvinding zijn uitgevoerd, met proef T, waarbij geen HfO_2 werd toegepast, blijkt dat volgens de uitvinding een aanzienlijke toename in de "lijntransmissie" wordt verkregen. De gesinterde lichamen van de proeven
5 U en V zijn geschikt voor optische toepassingen, met name als omhullingen voor ontladingslampen.

VOORBEELD VII

In dit voorbeeld werden vier proeven uitgevoerd onder toepassing van een poedervormige charge bestaande uit 100 g aluminiumoxide en 0,735 g
10 magnesiumstearaat, welk poeder op dezelfde wijze werd bereid als beschreven in Voorbeeld I voor proef A. Deze charge werd in 4 delen verdeeld. Aan het eerste deel (proefmonster W) werd niets toegevoegd. Aan het tweede, derde en vierde deel (proefmonsters X, Y en Z) werden hafniumchloride in waterige oplossing en zirconstearaat in verschillende verhoudingen toege-
15 voegd. In het geval van de proefmonsters X, Y en Z werd hafniumchloride in waterige oplossing in hoeveelheden overeenkomende met 0,0175, 0,0350 en 0,0524 g hafniumoxide per 100 g aluminiumoxide en zirconstearaat in hoeveelheden overeenkomende met 0,031, 0,020 en 0,010 g zirconoxide per
20 100 g aluminiumoxide toegevoegd. De proefmonsters X, Y en Z werden vervolgens onderworpen aan vriesdrogen bij een temperatuur die aanzienlijk onder de vriespunten van de oplossingen van hafniumchloride in water lag; het water werd verwijderd door verdampen onder verlaagde druk, waarbij het hafniumchlorideresidu in de verkregen deeltjesvormige homogene dispersie resteerde. Vervolgens vervaardigde men op de in Voorbeeld I beschreven
25 wijze een groene schijf van elke dispersie. Tabel E geeft de samenstelling van elk perslichaam (groene schijf), uitgedrukt als oxiden en betrokken op het gewicht van het aluminiumoxide. De groene schijven werden verhit (gebrand) tot dichte, gesinterde schijven op dezelfde wijze als beschreven in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat de sintertemperatuur
30 1900°C bedroeg. Voor het onderzoek van de schijven werd elk van de gesinterde schijven geslepen en gepolijst. De gesinterde schijven van de proeven X, Y en Z, die volgens de uitvinding verkregen waren, bezaten een witachtige kleur en waren optisch sterk doorschijnend. Men bepaalde de optische "lijntransmissie" van de gepolijste schijven.

8101128

5

TABEL E				Gesinterd lichaam	
Proef No.	Samenstelling perslichaam			Gemiddelde korrelgrootte ¹⁾ (u)	"lijntransmissie" ²⁾ (%)
	Gew.%, (als oxiden), betrokken op aluminiumoxide				
	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

- 26 -

10 1) Gebaseerd op bepaling aan het oppervlak.

2) Gemeten waarden gecorrigeerd voor een standaard-monsterdikte (0,76 mm)

Uit vergelijking in Tabel E van de proeven X, Y en Z, die volgens de uitvinding zijn uitgevoerd, met proef W, waarin geen mengsel van ZrO_2 en HfO_2 werd toegepast, blijkt dat volgens de uitvinding een aanzienlijke toename in de "lijntransmissie" wordt verkregen. De gesinterde lichamen
5 van de proeven X, Y en Z zijn geschikt voor optische toepassingen, in het bijzonder als omhullingen voor ontladingslampen.

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een optisch doorschijnend, poly-kristallijn gesinterd lichaam, met het kenmerk dat men een ten minste in hoofdzaak homogene dispersie verschaft, bevattende aluminiumoxide, MgO of
5 een voorprodukt hiervan, en een toevoegsel, en wel ZrO_2 en/of HfO_2 of voorprodukt(en) hiervan, welk aluminiumoxide een samenstelling bezit die uiteenloopt van $\alpha-Al_2O_3$ tot ten minste circa 80 gew.% $\alpha-Al_2O_3$ waarbij het resterende aluminiumoxide van een andere polymorfe vorm is dan $\alpha-Al_2O_3$, waarbij het MgO aanwezig is in een hoeveelheid die uiteenloopt van circa
10 0,03 gew.% tot minder dan circa 0,15 gew.% van het aluminiumoxide, het ZrO_2 aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,07 gew.% van het aluminiumoxide, het HfO_2 aanwezig is in een hoeveelheid van meer dan 0,003 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide, en het mengsel van ZrO_2 en HfO_2 iedere verhouding tussen ZrO_2 en HfO_2 kan be-
15 zitten en aanwezig is in een totale hoeveelheid die uiteenloopt van meer dan 0,002 gew.% tot circa 0,12 gew.% van het aluminiumoxide, welke dispersie een gemiddelde kristallietgrootte van circa 0,05 micron tot minder dan 1 micron bezit; de dispersie vormt tot een groen lichaam met een dichtheid van ten minste circa 30 % van de theoretische dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$
20 voor aluminiumoxide; en het lichaam bij een temperatuur van circa $1750^\circ - 1950^\circ\text{C}$ sintert in een atmosfeer van waterstof met een dauwpunt boven -30°C , onder verkrijging van een gesinterd lichaam met de theoretische dichtheid, namelijk de dichtheid van $3,98 \text{ g/cm}^3$ voor aluminiumoxide, waarbij het voor-
25 produkt volledig ontleedt beneden de sintertemperatuur onder vorming van het oxide en gas als nevenprodukt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het MgO aanwezig is in een hoeveelheid van circa 0,03 - 0,05 gew.% van het aluminiumoxide en als toevoegsel ZrO_2 wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 0,01 - 0,04 gew.% van het aluminiumoxide.
- 30 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het MgO aanwezig is in een hoeveelheid van circa 0,03 - 0,05 gew.% van het aluminiumoxide en als toevoegsel HfO_2 wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 0,01 - 0,07 gew.% van het aluminiumoxide.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het MgO aanwezig
35 is in een hoeveelheid van circa 0,03 - 0,05 gew.% van het aluminiumoxide en als toevoegsel een mengsel van ZrO_2 en HfO_2 wordt toegepast in een hoeveelheid van circa 0,01 - 0,07 gew.% van het aluminiumoxide.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk dat men een sintertemperatuur van circa $1800^\circ - 1900^\circ\text{C}$ toepast.

8101128

6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk dat men het groene lichaam in een zuurstof bevattende atmosfeer gedurende ten minste circa 1 uur voorverhit op een temperatuur van circa 800° - 1300°C .

7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk dat men het
5 groene lichaam op een temperatuur van circa 800° - 1300°C verhit in een vochtige waterstofatmosfeer met een dauwpunt van ten minste circa 0°C ter verwijdering van verontreinigingen in het lichaam die een aanzienlijk nadelig effect op de optische doorschijnendheid van het gesinterde lichaam zouden hebben.

FIG. 1

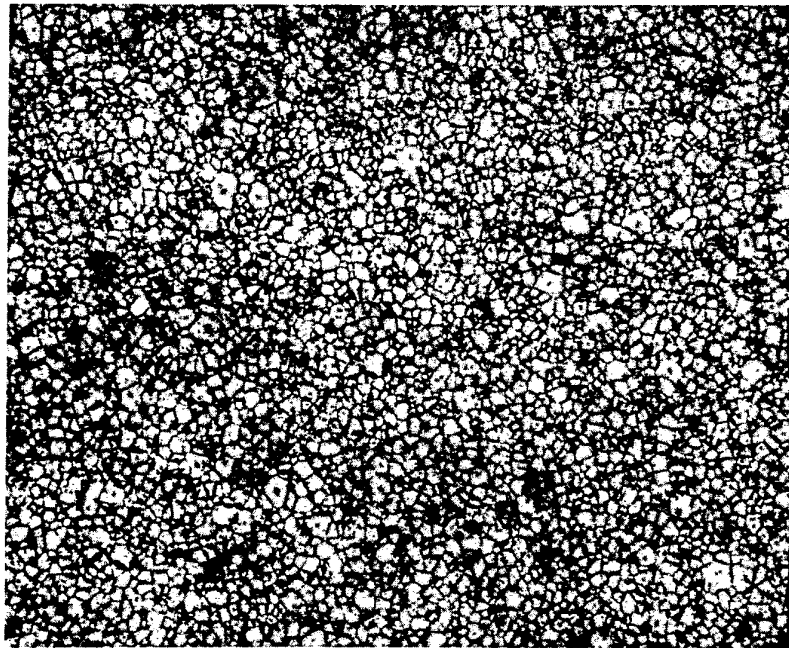


FIG. 2

