



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8720112**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van aluminiumoxide keramische materialen met verhoogde slijtvastheid.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: C04B 35/10, C01F 5/28, C01F 11/22.
- ⑦1 Aanvrager: Olajipari Fővállalkozó és Tervező Vállalat te Boedapest, Hongarije.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8720112.
- ⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/HU87/00009.
- ②2 Ingediend 5 maart 1987.
- ③2 - -
- ③3 - -
- ③1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1989.
- ⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 7 september 1988.
- ⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO88/06575.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Werkwijze voor de bereiding van aluminiumoxide keramische materialen met verhoogde slijtvastheid.

Technisch gebied

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van aluminiumoxide keramische materialen met verhoogde slijtvastheid. De genoemde keramische
5 materialen zijn in het bijzonder geschikt voor de vervaardiging van cylindervoeringen voor boorslik en suspensiepompen.

Achtergrond van de techniek

Bekend is, dat keramische materialen, bereid uit aluminiumoxidepoeder door sintering zeer bestand zijn tegen
10 wrijving en slijtage in droog of nat milieu. Om die redenen zijn de genoemde keramische materialen in hoge mate geschikt voor de bereiding van structurele elementen van hoge levensduur (bijv. leivlakken van slikpompen, zandstralers, metaalvermalers, enz.). De slijtvastheid is echter afhankelijk van
15 talrijke andere factoren, bijv. van de volgende condities:

- chemisch zuiver basismateriaal dient in het bijzonder alkalivrij te zijn en slechts bruikbare toevoegsels te bevatten;
- wijze van vorming;
- 20 - sinteromstandigheden van het gevormde voorwerp (tijd, temperatuur, enz.);
- fijne kristallijne structuur van het gevormde voorwerp;
- vaste inwendige verbinding van de kristallen;
- 25 - maximale lichaamsdichtheid;
- uitsluiting van materiaal continuïteitsdeficiënties;
- onbelastheid;
- glad werkoppervlak.

30 In de praktijk kunnen de bovengenoemde condities alleen worden verwezenlijkt onder het zich voordoen van technische problemen, die in de stand der techniek in bijzonderheden zijn besproken.

Het is algemeen bekend, dat bij de vervaardiging van

aluminiumoxide gebaseerde keramische materialen, geschikt voor diverse doeleinden (bijv. elektrotechniek, thermische techniek, optiek, mechaniek en chemie) diverse basismaterialen worden gebruikt (aluminiumoxiden en uitgangsmaterialen van hoge zuiverheid) waarmee toevoegsel worden vermengd, die de sintertemperatuur doen verlagen.

Zo kunnen derhalve transparante en slijtvaste keramische materialen worden bereid volgens de in het Britse octrooischrift nr. 1.264.914 beschreven proces, waarbij 1 gew. % $\text{MgO} + \text{CeO}_2$ wordt toegevoegd, terwijl de sintering wordt uitgevoerd bij een temperatuur van ca. 1700°C in waterstof of onder vacuüm. Volgens de meest bekende methode wordt zuiver magnesiumoxide toegevoegd (Hongaars octrooischrift nr. 184.381 en Brits octrooischrift nr. 1.256.966); waarbij echter de toevoeging van alleen magnesiumoxide resulteert in de remming van de deeltjesgroottegroei bij een temperatuur boven 1700°C , terwijl de sintertemperatuur niet beneden de genoemde waarde kan worden verlaagd. Soortgelijke resultaten worden verkregen door bijmenging van alleen yttriumoxide (Y_2O_3). (Amer. Cer. Bull. 61, (2), 221 (1982)). Verbeterde resultaten kunnen worden verkregen door toepassing van een mengsel van de genoemde twee metaaloxiden (Amerikaans octrooischrift nr. 3.377.176 en Brits octrooischrift nr. 1.072.536); waarbij echter langs deze methode de sintertemperatuur niet beneden 1700°C kan worden verlaagd.

Bovendien wordt melding gemaakt van een sintering, die wordt uitgevoerd bij een temperatuur van ca. 1750°C (Ceram. Metal. Inst. Vol. 20, Boekarest (1979)) door toevoeging aan aluminiumoxide in een hoeveelheid van 0,1-0,3 gew.% magnesiumoxide, titaanoxide, nikkeloxide en ook tegelijkertijd mangaanoxide en titaanoxide, waarbij echter slechts het laatstgenoemde binaire systeem een meer significante temperatuursverlaging kan bewerkstelligen, waarbij echter tegelijkertijd het produkt harder werd en de grootte van de kristallen aanzienlijk toenam.

Gebleken is, dat complexe systemen gunstiger zijn (bijv. toevoeging van zirconiumoxide, gestabiliseerd door yttriumoxide) (J. Am. Ceram. Soc. 67, (3), (1984), 164) of het binaire systeem met de formule $13\text{BeO} \cdot 7\text{Y}_2\text{O}_3$, zoals be-

schreven in het Hongaarse octrooischrift nr. 163.704. De bereiding van de genoemde systemen is echter ingewikkeld en omslachtig, terwijl de sintertemperatuur slechts weinig beneden 1700°C kan worden verlaagd. Het is duidelijk, dat de
5 sintering kan worden bewerkstelligd bij een lagere temperatuur onder gebruikmaking van silicaten, waarbij echter - analoog aan de introductie van een groot aantal vreemde metaaloxiden - de eigenschappen van aluminiumoxide keramische materialen verschuiven in de richting van de eigenschap-
10 pen van het toevoegsel, terwijl het produkt de uitstekende parameters, die karakteristiek zijn aan zuivere aluminiumoxide keramische materialen, mist.

Zo kunnen bijv. snijmachines van hoge kwaliteit worden vervaardigd uit aluminiumoxide door introductie van
15 30 gew.% titaancarbide (Amer. Ceram. Bull. 62, (12), 1384 (1983)) onder uitvoering van een hete isostatische persing. Een ander proces is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift nr. 4.357.427, welke methode echter gepaard gaat met de toepassing van een isostatische pers, Volgens een andere
20 methode wordt gebruik gemaakt van een pers, die in drie richtingen werkt en een speciaal zogenaamd "reactief" aluminiumoxide (Reinolds RC-HP), waarbij snijgereedschappen kunnen worden vervaardigd door twee keer sinteren bij een temperatuur van ca. 1510°C (Amer. Ceram. Bull. 61, (12), 1311
25 (1982)).

Samenvattend kan worden gesteld, dat volgens de methoden van de stand der techniek aluminiumoxide keramische materialen van hoge kwaliteit alleen kunnen worden verkregen door sintering in aanwezigheid van speciale toevoegsels bij
30 hoge temperatuur en/of door toepassing van dure uitgangsmaterialen en kostbare inrichtingen.

Beschrijving van de uitvinding

Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een eenvoudige, gemakkelijk uitvoerbare en goed-
35 kope methode voor de bereiding van aluminiumoxide keramische materialen met verhoogde slijtvastheid.

Gevonden is dat het genoemde doel gerealiseerd kan worden door toevoeging aan 96-99,5 gew.% aluminiumoxide in een hoeveelheid van 0,1-4 gew.% van een eutectisch sintertoe-

voegsel, bereid uit 38,5-71,5 gew.% calciumfluoride en 28,5-61,5 gew.% magnesiumfluoride door thermische behandeling en, indien noodzakelijk, 0,1-1,0 gew.% van een deeltjesgrootte-groei-remmend middel en 0,2-1,5 gew.% van een ander bruikbaar
5 toevoegsel; vermalen van de componenten; vormen van het mengsel op een op zichzelf bekende wijze en sinteren de gevormde voorwerpen bij een temperatuur boven 1300°C, bij voorkeur bij 1450-1600°C.

De onderhavige uitvinding is gebaseerd op de er-
10 kenning, dat eutectische mengsels van calciumfluoride (smeltpunt: 1410°C), gevormd met magnesiumfluoride (smeltpunt: 1252°C) van diverse mengsels - gebruikt hetzij als zodanig, hetzij in aanwezigheid van andere toevoegsels - bij een temperatuur van 980-1150°C de omkristallisatie van de kristallijne
15 deeltjes van aluminiumoxide voortdurend bevorderen, hetgeen definitief wordt bij een temperatuurstraject van 1450-1600°C.

De voornaamste eigenschappen van de eutectica van calciumfluoride, gevormd met magnesiumfluoride van diverse mengsels zijn samengevat in tabel A.

20

<u>TABEL A: CaF_2-MgF_2 eutectisch systeem</u>			
geschatte formule	$\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$	$\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$	$2\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$
mol %	33,3 + 66,6	50 + 50	66,6 + 33,3
gew.%	38,5 + 61,5	55,6 + 44,4	71,5 + 28,5
25 smeltpunt (°C)	1070	980	1150

De invloed van het eutectische sintertoegsel volgens de uitvinding kan als volgt op eenvoudige wijze worden uitgewerkt: het genoemde sintertoegsel reageert met aluminiumoxide in de smeltfase en lost op in het grensvlak
30 van de aluminiumoxidekristallen onder invloed van warmte. De aldus geactiveerde aluminiumoxidekristallen - die in nauw contact staan met elkaar - lossen gemakkelijk in elkaar op onder verdere warmteinvloed, waarbij de kristaldeeltjes gaan groeien, de inter-kristalporiën dichtgaan en dientengevolge
35 het systeem continu wordt gesinterd.

Volgens de onderhavige uitvinding vindt het proces van sinteren - in tegenstelling tot de zogenaamde vaste-fase reactie van metaaloxiden met hoog smeltpunt - geleidelijk plaats en continu vanaf 980°C tot ca. 1600°C. Het fluoride-
40 systeem met de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding

neemt aan de reactie deel echter niet ineens, doch als een functie van de veranderingen van de toestand afhankelijk van de stijging van de temperatuur. De sintering begint dus reeds bij een lage temperatuur (geringe thermische expansie) vindt
5 continu plaats en wordt beëindigd bij relatieve lage boven-temperatuur. Naast het hoofdproces vinden er andere reacties plaats; bijv. onder invloed van de stijgende temperatuur wordt het afgesplitste gehydrateerde deel van magnesiumfluoride omgezet in magnesiumoxide, ca. 10 mol% daarvan lost op in magne-
10 siumfluoride, terwijl tegelijkertijd fluor het systeem verlaat. Met het oog op de sintering zijn beide mechanismen bruikbaar, omdat bij een eventuele sintering bij hogere temperatuur of tijdens de daaropvolgende toepassing van het gevormde voorwerp (bijv. in plasmatechnieken) magnesiumoxide de vorming
15 van grove deeltjes belet. De minimale hoeveelheid aan gevormd fluor bevordert de vorming van stabiele alfa-corundum, reeds bij een temperatuur beneden 1000°C op een manier, die karakteristiek is aan halogenen.

Volgens de methode van de onderhavige uitvinding
20 wordt de grootste hoeveelheid van het eutectische sintertoefoegsel ingebouwd in de aluminiumoxide keramische materialen ten dele omdat het kookpunt van de componenten ligt boven 2250°C en ten dele omdat het sintertoefoegsel een vaste oplossing met aluminiumoxide vormt. Een gering deel van het
25 toefoegsel sublimeert uit het mengsel, in het bijzonder uit het grensvlak van het gevormde voorwerp.

In aanmerking nemend, dat het eutectische sintertoefoegsel de kristalgrootte sterk doet toenemen als een
functie van de temperatuur is het aan te bevelen doch is het
30 niet noodzakelijk gebruik te maken van een deeltjesgrootte-groei-remmiddel voor het verlagen van dit effect. Uit de genoemde toefoegsels voor het verlagen van de groei van de kristallen bleken magnesiumspinel, die bij lagere temperatuur werkt (MgAl_2O_4), magnesiumoxide (MgO) en nikkeloxide (NiO) het
35 meest effectief te zijn en wel in een hoeveelheid van 0,1-1,0 gew.%.

Het calcium-magnesium-fluoride sintertoefoegsel volgens de uitvinding doet de slijtvastheid van aluminiumoxide keramische materialen significant toenemen (dit kan

simpel worden bepaald hetzij door het vermalen van corundum-poeder met aluminiumoxide gemalen bolletjes gedurende 100 uur gevolgd door wegen van de gemalen bolletjes vóór en na de proef of door vergelijking van de bedrijfsuren van diverse 5 slikpompen).

De slijtweerstand en tot op zekere hoogte ook de thermische schokweerstand (d.w.z. de levensduur) van aluminiumoxide keramische materialen kan verder worden opgevoerd door introductie van toevoegsels, die met aluminiumoxide reageren 10 en wel met moeite dan wel slechts bij hogere temperatuur. De genoemde toevoegsels worden in het algemeen gebruikt in een hoeveelheid van 0,2-1,5 gew.%, afhankelijk van het type ervan.

Zo kunnen bijv. de volgende toevoegsels worden gebruikt: chroomoxide (Cr_2O_3), dat een vaste oplossing met aluminiumoxide vormt en verder de slijtvastheid doet toenemen en 15 de thermische schokweerstand ervan verbetert; ceriumoxide (CeO_2) dat op zichzelf in hoge mate slijtvast is (slijpmateriaal) en dat opgenomen wordt in het kristalrooster van aluminiumoxide, in welke vorm bovendien slijtvastheid doet toenemen - in het bijzonder in nat milieu - alsmede ook de schok- 20 weerstand; zircoonsilicaat (ZrSiO_4) en calciumveldspaat (Anorthiet, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, smpt.: 1555°C) hetgeen gemakkelijk reactie aangaat met fluoriden en als zodanig krimp van aluminiumoxide tijdens het sinteren bevordert onder vorming van een 25 glasachtige fase en de vervaardiging van gevormde voorwerpen met een grotere wanddikte mogelijk maakt zonder risico van het ontstaan van barsten en de daaropvolgende verwerking van het gevormde voorwerp bevordert; zircoonoxide (ZrO_2), dat - bijv. in met ceri-oxide gestabiliseerde vorm - de thermische schok- 30 weerstand van aluminiumoxide keramische materialen verhoogt; alundum (Al_2O_3), bijv. gebruikt in een hoeveelheid van 20 gew.%, doet de snelheid van krimpvorming verlagen en door het inbedden van grove kristaldeeltjes wordt de bereiding van keramische materialen met een speciale grote afmeting en een ruw 35 oppervlak (in het laatste geval is alundum in feite niet een toevoegsel doch een deel van het aluminiumoxide, dat gebruikt wordt in de vorm van alundum). Het is duidelijk, dat een mengsel van de genoemde toevoegsels eveneens gebruikt kan worden.

Het toevoegsel magnesiumspinel (MgAl_2O_4), gebruikt

als deeltjesgroei-remmiddel en het zirconiumsilicaat, dat eventueel gebruikt wordt als toevoegsel bereid kan worden onder toepassing van bekende methoden door het branden van een stoechiometrische hoeveelheid van een metaalzout of metaaloxide ervan, gevolgd door het fijn vermalen van het gebrande produkt.

De eventuele toevoegsels kunnen de eigenschappen van de aluminiumoxide keramische materialen modificeren. Zo kan bijvoorbeeld de droge of natte slijtvastheid worden opgevoerd of kan de slijtvastheid gecombineerd met thermische effecten worden verhoogd enz.

De eutectische sintertoefoegsels, die volgens het proces van de onderhavige uitvinding worden gebruikt, kunnen als zodanig worden geïntroduceerd dan wel op een drager worden aangebracht. Het verdient de voorkeur als drager aluminiumoxide te gebruiken. Men kan bij voorkeur het eutectische sintertoefoegsel aanbrengen op de drager door vermalen van calciumfluoride en magnesiumfluoride met de aluminiumoxidetrager, gevolgd door branden van het mengsel bij een temperatuur boven 940°C.

De toepassing van aluminiumoxide als drager leidt tot twee doelen: aan de ene kant koekt het eutectische toevoegsel in geringere mate aan tijdens de bereiding ervan, terwijl aan de andere kant kan de vereiste hoeveelheid ervan nog precieser en nauwkeuriger in deze "verdunde" vorm ingewogen worden.

Het volgens de onderhavige werkwijze gebruikte eutectische sintertoefoegsel kan bij voorkeur worden bereid door gebruikmaking van 55,6 gew.% calciumfluoride en 44,4 gew.% magnesiumfluoride. Het verdient de voorkeur om van het eutectische sintertoefoegsel 0,8 gew.% toe te voegen aan het aluminiumoxide uitgangsmateriaal.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd op conventionele wijze en met behulp van een bekende inrichting, die in het algemeen worden gebruikt voor de vervaardiging van gesinterde aluminiumoxide keramische materialen, waarbij geen speciale apparatuur vereist is. Alle gebruikte uitgangsmaterialen zijn gemakkelijk verkrijgbaar. Het gebruikte fijn vermalen poeder kan opgewerkt worden onder toe-

passing van elke bekende vormingsmethode, terwijl het sinte-
ringsproces kan worden uitgevoerd onder toepassing van elke
gewoonlijk toegepaste gas of elektrisch gestookte kamer- of
tunneloven in oxiderende atmosfeer.

5 Industriële toepassing

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uit-
gevoerd bij een lagere temperatuur dan de bekende methoden,
terwijl tegelijkertijd de aldus verkregen produkten een ver-
hoogde slijtvastheid hebben en superieur zijn ten opzichte
10 van de keramische materialen van soortgelijke bestemming, ver-
kregen volgens de bekende methoden.

Uitvoeringsvormen van de uitvinding

De onderhavige uitvinding wordt nader toegelicht
aan de hand van de volgende Voorbeelden zonder echter de
15 beschermingsomvang van de uitvinding daartoe te beperken.

VOORBEELD I

556 g calciumfluoride van technische kwaliteit en
444 g magnesiumfluoride van technische kwaliteit werden inge-
wogen in een maalinrichting met daarin aluminiumoxidebolle-
20 tjes. Het poedermengsel werd bij voorkeur onderworpen aan
droog homogeniseer-malen; de gemiddelde deeltjesgrootte be-
droeg 1-2 μm (90%). Het gemalen poeder werd gecompacteerd op
een op zichzelf bekende wijze. (bijv. doorgranuleren en per-
sen), waarna de aldus verkregen gevormde voorwerpen werden
25 onderworpen aan een thermische behandeling in een verhittings-
koker (aan de lucht) in een oxiderende atmosfeer eerst ge-
durende een uur bij 1150-1170°C en daarna gedurende 2 uur bij
940-970°C.

Het afgekoelde produkt - waarvan tenminste 90% werd
30 gekarakteriseerd door de formule $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ - werd gepoederd
en wederom gemalen; ca. 80-90% van het poeder had een deel-
tjesgrootte beneden 10 μm . Het aldus verkregen eutectische
sintertoevoegsel nr. 1 werd als volgt gebruikt:

988,5 g keramisch aluminiumoxide (type "G", totaal
35 alkaligehalte beneden 0,1 gew.%; fabrikant: Almásfüzitő
Timföldgyár) werd ingewogen, waarna 8 g sintertoevoegsel nr.
1 en 3,5 g magnesiumspinel (1 g MgO + 2,5 g Al_2O_3) werden
toegevoegd. Het poedervormige mengsel werd vermalen - bij
voorkeur in een molen met daarin tenminste 99 gew.% alumini-

umoxidebolletjes - in aanwezigheid van 1 gew.deel elaine-
oppervlakteactieve stof, zodat 95% van het poedervormige
materiaal een gemiddelde deeltjesgrootte had van beneden
5 μm en 50% beneden 1 μm .

5 Uit het poedermengsel werden bolletjes gevormd
door middel van matrijsgieten op een op zichzelf bekende
wijze door versmelten met 14 gew.% paraffine, gevolgd door
inbedding in aluminiumoxide, verwijdering van paraffine en
sintering. De genoemde procedure werd uitgevoerd bij een
10 verhogingssnelheid van 120-150°C/uur bij 1300°C gedurende
4 uur, gevolgd door verhoging van de temperatuur tot 1550°C,
verhoging bij deze temperatuur gedurende een verdere periode
van 8 uur in een oxiderende (lucht) atmosfeer.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de aldus
15 verkregen gevormde voorwerpen bedroeg 99,1 gew.% (berekend
op basis van de inweging), het magnesiumoxidegehalte bedroeg
0,1 gew.% (in spinelvorm) bij een maximum $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ gehalte
van 0,8 gew.%.

Schijnbare dichtheid: 3,90 g/cm³; waterabsorptie:
20 0. Fuchsinetest negatief, oppervlakteruwheid $R_a = 3 \mu\text{m}$:
(C.L.A.) gemiddelde deeltjesgrootte (volgens het elektron-
microscopisch onderzoek) 5,4 μm ; mate van lineaire krimp:
15,5%.

Terrein van toepassing: bereiding van buizen,
25 rollagers, lagerkogels enz.

VOORBEELD II

In een molen met daarin aluminiumoxidebolletjes
werd ingewogen 986,5 g aluminiumoxide met hoge zuiverheid
(gecalcineerd bij 1500°C, aluminiumoxidegehalte 99,99 gew.%,
30 fabrikant: "Diakor" SZIKTI Boedapest), 8 g sintertoevoegsel
nr. 1, 3,5 g magnesiumspinel en 2 g chroomoxide van techni-
sche of analytische kwaliteit. Het poedermengsel werd ge-
malen in aanwezigheid van een gelijke hoeveelheid gedestil-
leerd water tot een gemiddelde deeltjesgrootte van 95% be-
35 neden 5 μm met inbegrip van 50% beneden 2 μm . De maalbolle-
tjes werden verwijderd door filtratie op een op zichzelf be-
kende wijze, waarna het gemalen mengsel werd uitgegoten in
cylindrische pleister uit Parijs (gips) vormen. De gietvormen
werden verwijderd, gedroogd en blootgesteld aan thermische

behandeling bij 1300°C gedurende 4 uur en bij 1550°C gedurende 8 uur bij een verhittingssnelheid van 80-100°C/uur.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de aldus vervaardigde gevormde voorwerpen door middel van het gieten met een metaalsuspensie (zogenaamde "ruby" keramiek) bedroeg 98,9 gew.%; magnesiumoxidegehalte: 0,1 gew.%; chroomoxidegehalte: 0,2 gew.%; bij een maximum CaF_2MgF_2 gehalte van 0,8 gew.%.

Schijnbare dichtheid: 3,86 g/cm³; waterabsorptie: 0,1 gew.%; oppervlakteruwheid $R_d = 2,2 \mu$ (C.L.A.); gemiddelde deeltjesgrootte 3,8 μ m; lineaire krimp: 16%.

Toepassingsterrein: cilindervormige voering voor boorslik en suspensiepomp, enz.

VOORBEELD III

In een kogelmolen werden ingewogen 385 g calciumfluoride van technische of analytische kwaliteit en 615 g magnesiumfluoride van technische of analytische kwaliteit, waarna het poedermengsel werd blootgesteld aan homogeniserend vermalen onder oplevering van een gemiddelde deeltjesgrootte van 1-2 μ m (90%). Na compacteren van de gevormde voorwerpen werden deze onderworpen aan thermische behandeling eerst bij 1180-1200°C gedurende een uur en vervolgens bij 960-1000°C gedurende 2 uur.

Het afgekoelde produkt - waarvan tenminste 95% gekenmerkt werd door de formule $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ - werd verpoederd en fijn vermalen onder oplevering van een deeltjesgrootte beneden 10 μ m (80-90%). Het aldus verkregen produkt werd als eutectisch sintertoevoegsel nr. 2 als volgt gebruikt.

In een maalmolen met daarin aluminiumoxidebollen, werd 991,5 g aluminiumoxide van zeer hoge zuiverheid, gecalcineerd bij 1500°C ingewogen, waarna 2 g sintertoevoegsel nr. 2, 3,5 g magnesiumspinel en 2 g ceri-oxide van analytische kwaliteit werden toegevoegd. Het poedermengsel werd vermalen bij voorkeur in een droog medium tot een gemiddelde deeltjesgrootte van 5 μ m (95%) met inbegrip van 50% van een deeltjesgrootte beneden 1 μ m. Het poeder werd op een bekende wijze gevormd door isostatisch persen onder een specifieke druk van tenminste 0,2 MPa, waarna het werd gesinterd tot een compacte structuur door verhitting in een oxiderende atmos-

feer bij 1450°C gedurende 4 uur en vervolgens bij 1600°C gedurende 8 uur; verhittingssnelheid 100-120°C/uur.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de aldus verkregen gevormde voorwerpen aan de hand van "drie-dimensio-
5 naal" samenpersen bedroeg 99,4 gew.%, het magnesiumoxidegehalte bedroeg 0,1 gew.%, het ceri-oxidegehalte bedroeg 0,2 gew.% bij een maximaal $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ gehalte van 0,2 gew.%.

Schijnbare dichtheid 3,92 g/cm³; wateradsorptie: 0; Fuchsinetest negatief; oppervlakteruwheid: $R_a = 1-2 \mu\text{m}$
10 (C.L.A.); gemiddelde deeltjesgrootte: 3,8 μm ; lineaire krimp: 16,4%.

Toepassingsterrein: zuigers voor machines in de voedsel- en chemische industrie, kernpijp voor produktiebron in olie-industrie, enz.

15 VOORBEELD IV

715 g calciumfluoride van technische kwaliteit, 285 g magnesiumfluoride van technische kwaliteit en 1000 g aluminiumoxide, gecalcineerd bij een temperatuur, die 1300°C niet heeft overschreden, (met een totaal alkaligehalte bene-
20 den 0,1%, soortelijk oppervlak van meer dan 5 m²/g (BET)) werden ingewogen. Het poedervormige mengsel werd gemalen bij een snelheid, waarbij 90% van de deeltjes een gemiddelde deeltjesgrootte had van 5 μm met inbegrip van 50% beneden 2 μm . Het poeder werd gecompacteerd tot gevormde voorwerpen,
25 die vervolgens werden onderworpen aan een thermische behandeling eerst bij 1200-1250°C gedurende een uur en daarna bij 1050-1100°C gedurende 3 uur. Het aldus verkregen aaneengebakken poedermengsel werd fijn gemalen bij een snelheid zodanig, dat 80-90% van de deeltjes een deeltjesgrootte had van bene-
30 den 10 μm .

Het aldus verkregen eutectische sintertoevoegsel nr. 3 kon gekenmerkt worden door de formule $2\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ en werd aangebracht op een aluminiumoxidetrager bij een "verdunnings"verhouding van 1:1. Het produkt werd als volgt gebruikt:

35 In een kogelmolen werd 720 g gecalcineerd "TO"-type aluminiumoxide van technische kwaliteit (fabrikant: Ajkai Timföldgyár) ingewogen, waarna 80 g aan sintertoevoegsel nr. 3 en 200 g alundum, die ijzervrij was gewassen met zoutzuur (90% van de deeltjes had een diameter van 0,05-0,1 mm; fabri-

kant: Mosonmagyaróvári Timföldgyár) werden toegevoegd.

Het mengsel werd onderworpen aan homogeniserend roeren, waarbij het mengsel werd vermengd met 3 gew.% polyisobutyleenperstoevoegsel (beschreven in het Hongaarse octrooischrift nr. 165.357), gegranuleerd en tot gevormde voorwerpen gevormd onder een druk van tenminste 0,1 MPa.

Het sinteren werd uitgevoerd in lucht bij een verhittingssnelheid van 130-150°C/uur, bij 1300°C gedurende 2 uur en bij 1550°C gedurende 8 uur.

- 10 Het nominale totale aluminiumoxidegehalte van de aldus verkregen keramische materialen bedroeg 96 gew.% bij een maximum $2\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ gehalte van 4 gew.%. Schijnbare dichtheid: 3,80 g/cm³; waterabsorptie: 0,5 gew.%; oppervlakte: ruw. Gemiddelde deeltjesgrootte: ca. 60-85 µm. Lineaire krimp: 12%.
- 15 Toepassingsterrein: snijwiel met hoge slijtvastheid, polijst vijlen enz.

VOORBEELD V

967 g aluminiumoxide (type "G" werd ingewogen in een kogelmolen met daarin aluminiumoxidekogels, waarna 20 g sintertoevoegsel nr. 2, 10 g zirconiumsilicaat van technische kwaliteit en 3 g nikkeloxide van technische kwaliteit werden toegevoegd.

Het poedervormige mengsel werd onderworpen aan vermalen in een waterig milieu in aanwezigheid van een anti-
25 schuimend middel bij een zodanige snelheid, dat 90% van de deeltjes een gemiddelde deeltjesgrootte had van beneden 5 µm en 50% daarvan een deeltjesgrootte van 1-2 µm. Uit de aldus verkregen massa werden dikwandige pijpen gevormd door centrifugeren, door gieten met een metaalsuspensie of er werden
30 compacte staven gegoten.

Het produkt werd gedroogd en gesinterd onder oxiderende omstandigheden. De verhittingssnelheid bedroeg 80-100°C/uur, bij 1200°C gedurende een uur, bij 1300°C gedurende 4 uur en tenslotte bij 1550°C gedurende 6 uur.

- 35 Het nominale aluminiumoxidegehalte van de aldus verkregen gevormde voorwerpen bedroeg 96,7 gew.%, het zirconiumsilicaatgehalte 1 gew.%, het nikkeloxidegehalte 0,3 gew.% bij een maximaal $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ gehalte van 2 gew.%.

Schijnbare dichtheid: 3,88 g/cm³; waterabsorptie: 0; Fuchsinetest: negatief; oppervlakteruwheid $R_a = 2,7 \mu\text{m}$;

8720112

gemiddelde deeltjesgrootte: 5 μm .

Toepassingsterrein: cilindervoeringen voor pompen ten gebruike bij de chemische industrie of zuigers (in staaf-vorm).

5 VOORBEELD VI

781 g aluminiumoxide, nagegloeid bij 1500°C, type "G" (Hongaars octrooischrift nr. 179.981) werd ingewogen in een maalmolen, waarna 200 g alkali-vrij gamma-aluminiumoxide, gecalcineerd bij 900-1100°C, 5 g sintertoevoegsel nr. 2, 10 g
10 zirconiumoxide van technische kwaliteit, 3 g ceri-oxide van technische kwaliteit (voor het stabiliseren van de voorgaande component) en 1 g magnesiumoxide werden toegevoegd.

Het poedervormige mengsel werd vermalen tot de bovengenoemde deeltjesgrootte en geëxtrudeerd op een op zich-
15 zelf bekende wijze tot doorboorde buizen onder gebruikmaking van een polyvinylalcoholbindmiddel en een plastificeermiddel. De buizen werden gedroogd en gesinterd - bij voorkeur in gesuspendeerde vorm - in een oxiderende atmosfeer, bij een verhittingssnelheid van 100-120°C, bij 1350°C gedurende 3 uur,
20 bij 1400°C gedurende 5 uur en tenslotte bij 1550°C gedurende 8 uur.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de aldus vervaardigde gevormde voorwerpen bedroeg 98,1 gew.%, het zirconiumoxidegehalte 1 gew.%, het ceri-oxidegehalte 0,3 gew.%,
25 het magnesiumoxidegehalte 0,1 gew.% bij een maximum $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ gehalte van 0,5 gew.%.

Lineaire krimp: 17%.

Schijnbare dichtheid: 3,80 g/cm³; wateradsorptie: 0; Fuchsinetest: negatief; oppervlakteruwheid: $R_a = 3 \mu\text{m}$;
30 (C.L.A.) gemiddelde deeltjesgrootte: 5,5 μm .

Toepassingsterrein: in de eerste plaats voor pyrotechnische doeleinden, bijv. steuncapillaire buis van een thermo-element, isolatiepijp voor pyrometers, geleidepijp voor zuren, alkali en suspensie enz.

35 VOORBEELD VII

In een kogelmolen werd 963,5 g aluminiumoxide van industriële kwaliteit, nagegloeid bij 1650°C (type "TO") ingewogen, waarna 16 g sintertoevoegsel nr. 3, 2 g chroomoxide, 15 g veldspaat van industriële kwaliteit ($\text{CaO} = 20,1 \text{ gew.}\%$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,6$ gew.%; $\text{SiO}_2 = 43,3$ gew.%) en 3,5 g magnesiumspinel werden toegevoegd. Het poedervormige mengsel werd vermalen voor matrijsgieten of in geval van meer eenvoudig gevormde voorwerpen door droogpersen. De gevormde voorwerpen werden
5 gesinterd in een oxidatie-atmosfeer bij een verhittingssnelheid van 120-130°C/uur, eerst bij 1300°C gedurende 4 uur en dan bij 1560°C gedurende 8 uur.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de gesinterde voorwerpen bedroeg 97,4 gew.%, het chroomoxidegehalte
10 0,2 gew.%, het calciumveldspaatgehalte 1,5 gew.% (in de vorm van glasfase), het magnesiumoxidegehalte 0,1 gew.% bij een maximum $2\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ gehalte van 0,8 gew.%.

Schijnbare dichtheid: 3,87 g/cm³; wateradsorptie: 0,8 gew.%; oppervlakteruwheid: $R_a = 3,3 \mu\text{m}$ (C.L.A.); gemiddelde deeltjesgrootte: 6,4 μm ; lineaire krimp: 15,5%.
15

Toepassingsterrein: structurele elementen onderworpen aan gelijktijdige thermische schokken en mechanische belasting, bijv. spuitstukken voor metaalsproei-
platen voor ovens, enz.

20 VOORBEELD VIII

Aluminiumhydraat (type K-33; bereid uit loog; fabrikant: Almásfüzitő Timföldgyár) gecalcineerd bij 1500°C gedurende 3 uur, waarna 973 g van het gecalcineerde produkt werd ingewogen in een molen, gevolgd door toevoeging van 1 g
25 sintertoevoegsel nr. 1, 10 g chroomoxide, 6 g zirconiumsili-
caat en 10 g magnesiumspinel.

Het poedervormige mengsel werd gemalen bij voorkeur in waterig milieu op analoge wijze tot een deeltjesgrootte, die beschreven is in de voorgaande Voorbeelden,
30 waarna het mengsel werd gevormd tot dikwandige buizen, ringen en schijven door gieten met een metaalsuspensie.

De gevormde voorwerpen werden gedroogd en gesinterd in een oxiderende atmosfeer bij een verhittingssnelheid van 120-130°C/uur, eerst bij 1500°C gedurende 6 uur en dan
35 bij 1600°C gedurende 8 uur.

De gevormde voorwerpen waren in de oven afgekoeld afhankelijk van de grootte, wanddikte en gewicht van de gevormde voorwerpen.

Het nominale aluminiumoxidegehalte van de gesinterde

aluminiumoxide keramische materialen bedroeg 98 gew.%, het chroomoxidegehalte 1 gew.%, het zirconiumsilicaatgehalte 0,6 gew.%, het magnesiumoxidegehalte 0,3 gew.% bij een maximum $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ gehalte van 0,1 gew.%.

5 Schijnbare dichtheid: 3,87 g/cm³; wateradsorptie: 0; Fuchsinetest: negatief; oppervlakteruwheid: $R_a = 2,6 \mu\text{m}$; (C.L.A.) gemiddelde deeltjesgrootte 4,7 μm ; lineaire krimp: 16,4 %.

Toepassingsterrein: na erop volgende bewerking en
10 voorzien van een metaalsok als glijlager, draadgeleider in de draadindustrie, trekspindel, enz.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van aluminiumoxide keramische materialen met een verhoogde slijtvastheid, m e t h e t k e n m e r k , dat voorafgaande aan de vorming aan 96-99,5 gew.% aluminiumoxide in een hoeveelheid van 0,1-4 gew. 5 % een eutectisch sintertoevoegsel wordt toegevoegd, dat bereid is uit 38,5-71,5 gew.% calciumfluoride en 28,5-61,5 gew.% magnesiumfluoride door thermische behandeling hetzij als zodanig en/of in een vorm aangebracht op een drager en, indien nodig, 0,1-1,0 gew.% van een deeltjesgroottegroei-remmiddel 10 en 0,2-1,5 gew.% van een verder bruikbaar toevoegsel, gevolgd door met elkaar vermalen van de componenten, vorming van het mengsel op een op zichzelf bekende wijze, sinteren van de gevormde voorwerpen bij een temperatuur boven 1300°C, bij voorkeur bij 1450-1600°C.

15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k , dat als eutectisch sintertoevoegsel een eutectisch materiaal wordt gebruikt, dat wordt bereid door verhitting van 55,6 gew.% calciumfluoride en 44,4 gew.% magnesiumfluoride bij een temperatuur niet lager dan 940°C.

20 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k , dat het eutectische sintertoevoegsel wordt gebruikt in een vorm aangebracht op een aluminiumoxide-drager.

4. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies 25 1-3, m e t h e t k e n m e r k , dat het eutectische sintertoevoegsel wordt gebruikt in een hoeveelheid van 0,1-4 gew.%, bij voorkeur 0,8 gew.%.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k , dat als drager aluminiumoxide wordt gebruikt 30 met een soortelijk oppervlak van tenminste 5 m²/g (BET).

6. Aluminiumoxide keramische materialen, g e - k e n m e r k t door het nominaal totaal aluminiumoxide-gehalte van de gesinterde keramische materialen met een polykristallijne structuur van 96-99,5 gew.%, waarbij het 35 chemisch gebonden calcium-magnesium-fluoridegehalte tenminste ca. 0,1 gew.% is en niet meer is dan ca. 4 gew.%.

7. Aluminiumoxide keramische materialen volgens

conclusies 1-6, g e k e n m e r k t door het feit, dat de keramische materialen naast calcium-magnesium-fluoride ook in een hoeveelheid van 0,1-1,0 gew.% magnesiumspinel, magnesiumoxide en/of nikkeloxide bevatten en als verdere componenten in een hoeveelheid van 0,2-1,5 gew.% chroomoxide, cerioxide, zirconiumsilicaat, zirconiumoxide, calciumveldspaat en/of in een hoeveelheid van bij voorkeur 20 gew.% alundum of elk geschikt mengsel ervan als verder bruikbaar toevoegsel.