
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000511**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Keramische materialen op basis van yttriumoxyde alsmede werkwijze voor de bereiding daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³: C04B35/50// H01J61/30.
- ⑦1 Aanvrager: GTE Laboratories Incorporated te Wilmington, Delaware, Ver.St.v.Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.
-

- ②1 Aanvraag Nr. 8000511.
- ②2 Ingediend 28 januari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 29 januari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7097 .
- ②3 - -
- ⑥1 - -
- ⑥2 - -
-

- ④3 Ter inzage gelegd 31 juli 1980.

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

Keramische materialen op basis van yttriumoxyde alsmede werkwijze voor de bereiding daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op transparante keramische materialen op basis van yttriumoxyde en op methoden voor de bereiding daarvan. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op nagenoeg transparant polykristallijn yttriumoxyde van hoge dichtheid, gedoteerd met magnesiumoxyde of magnesiumaluminaat, alsmede op werkwijzen voor de bereiding daarvan.

Keramische materialen zijn lange tijd beschouwd als wenselijke materialen voor gebruik bij hoge temperatuuroepassingen; keramische materialen zijn echter in het algemeen opaak en kunnen niet op geschikte wijze worden gebruikt wanneer lichttransmissie gewenst is. Pogingen zijn reeds gedaan transparante keramische materialen te verkrijgen, in het bijzonder voor gebruik als omhulling van hoge temperatuurlampen.

Bijvoorbeeld beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 3.545.987 een op yttriumoxyde gebaseerd polykristallijn keramisch materiaal van hoge dichtheid dat ongeveer 2 tot 15 mol.% thoriumoxyde, zirkoniumoxyde, hafniumoxyde of een combinatie daarvan bevat. Gevonden is echter dat in zulke materialen anion-interstitiële puntdefecten worden gevormd welke instabiel zijn in de omgeving van lage zuurstofdruk en hoge temperatuur van een hogedruk natriumdamp. Bijgevolg is gebleken dat hogedruk natriumlampen met omhullingen gevormd uit zulke materialen onbevredigend zijn daar zij donker worden, waarbij de omhulling opaak wordt na enige uren gebruik.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.878.280 beschrijft een methode voor de bereiding van transparant yttriumoxyde zonder toepassing van toevoegsels door gebruik van een hete

persbehandeling onder vacuum. Deze techniek kan echter niet worden toegepast bij de produktie van dunwandige lampomhullingsbuizen in verband met hoge druk gradiënten langs de lengte van de buis. Bijgevolg wordt heet persen op het ogenblik niet beschouwd als een
 5 uitvoerbaar proces voor de vorming van transparante polykristallijne buizen.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.873.657 beschrijft de bereiding van transparant yttriumoxyde door toepassing van berylliumverbindingen als sinterhulpmiddelen. De gebruikte
 10 berylliumverbindingen zijn echter toxisch; bijgevolg zou het gebruik van zulke materialen in commerciële fabricagehandelingen aan ernstige beperkingen onderhevig zijn.

Het is derhalve een doel van de uitvinding de nadelen van de stand van de techniek te overwinnen en een nagenoeg transparant yttriumoxyde te verschaffen met uitstekende lichtdoorlatingseigenschappen.
 15

Een ander doel van de uitvinding is een nagenoeg transparant op yttriumoxyde gebaseerd materiaal te verschaffen dat thermodynamisch stabiel is in de omgeving van hoge
 20 temperatuur en lage zuurstofdruk van een hoge druk natriumdampamp.

Een verder doel van de uitvinding is een nagenoeg transparant op yttriumoxyde gebaseerd materiaal te verschaffen dat gemakkelijk en op economische wijze kan worden verwerkt tot vormen welke moeilijk, zo niet onmogelijk, te vormen
 25 zijn door conventionele hete perstechnieken.

Nog een doel van de uitvinding is een nagenoeg transparant op yttriumoxyde gebaseerd materiaal te verschaffen dat een niet-toxisch sinterhulpmiddel bevat.

Deze en andere en verdere doeleinden en
 30 voordelen worden verwezenlijkt door de onderhavige uitvinding die in een uitvoeringsvorm daarvan een voortbrengsel verschaft dat een nagenoeg transparant polykristallijn op yttriumoxyde gebaseerd lichaam van hoge dichtheid omvat dat in hoofdzaak bestaat uit yttriumoxyde (Y_2O_3) en dat tussen ongeveer 0,1 en 5 gew.% magnesiumoxyde (MgO) bevat. In een alternatieve uitvoeringsvorm verschaft
 35 de onderhavige uitvinding een voortbrengsel dat een nagenoeg trans-

parant polykristallijn op yttriumoxyde gebaseerd lichaam van hoge dichtheid omvat dat in hoofdzaak bestaat uit yttriumoxyde (Y_2O_3) en dat tussen ongeveer 0,1 en 5 gew.% magnesiumaluminaat ($MgAl_2O_4$) bevat.

5 De onderhavige uitvinding maakt gebruik van de verhoogde thermodynamische stabiliteit van yttriumoxyde in vergelijking met materialen die yttriumoxyde omvatten dat gedoteerd is met ionen van valentie +4, zoals Th^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} enz. Aangetoond is bijvoorbeeld dat zuiver yttriumoxyde stabiel is in
 10 een natriumdampomgeving bij $1400^{\circ}C$ gedurende 240 uren; verder is bekend dat temperaturen boven $1625^{\circ}C$ en zuurstofdrukken van minder dan 10^{-15} atmosfeer vereist zijn om partiële reductie en daarop volgende verdonkering van yttriumoxyde teweeg te brengen. Anderzijds wordt yttriumoxyde dat gedoteerd is met thoriumoxyde teneinde
 15 een transparant materiaal te verkrijgen donker bij ongeveer $1600^{\circ}C$ en bij zuurstofdrukken van 10^{-15} atmosfeer. De opnemng van magnesiumoxyde MgO of magnesiumaluminaat $MgAl_2O_4$ als sinterhulpmiddel in yttriumoxyde volgens de uitvinding maakt het mogelijk transparante polykristallijne lichamen met een hoge dichtheid die in hoofd-
 20 zaak bestaan uit yttriumoxyde, met kleine hoeveelheden, in het algemeen minder dan 5 gew.%, van het sinterhulpmiddel, te produceren. De resulterende lichamen behouden de chemische stabiliteit van zuiver yttriumoxyde ten opzichte van reductie en verdonkering in omgevingen van hoge temperatuur en lage zuurstofdruk, zoals men die
 25 aantreft in het bijzonder in hoge druk natriumdamlampen.

Verder wordt gemeend dat de opnemng van hetzij MgO hetzij $MgAl_2O_4$ als sinterhulpmiddel in yttriumoxyde volgens de uitvinding kan bijdragen tot de stabiliteit van de materialen ten opzichte van reducerende omgevingen door te compenseren
 30 voor eventueel achtergebleven of verontreinigend +4-metaaloxysde dat aanwezig kan zijn. Voor zover dit effect optreedt hebben de materialen volgens de uitvinding dit voordeel in vergelijking met transparante yttriumoxydematerialen die gesinterd zijn met +3- of +4-metaaloxysdoteermiddelen of sinterhulpmiddelen.

35 De verdichting van samengepakte polykristallijne yttriumoxydelichamen tot een eindprodukt dat een nage-

noeg transparant lichaam omvat met een dichtheid die nadert tot die van zuiver yttriumoxyde kan worden bewerkstelligd door sintering in de vloeistoffase. De toevoeging van kleine hoeveelheden van hetzij MgO hetzij MgAl_2O_4 aan yttriumoxyde volgens de uitvin-
 5 ding bevordert de verdichting van yttriumoxyde door vloeistoffase-sintering. Dit betekent dat het mogelijk is nagenoeg transparante yttriumoxydelichamen te vormen in de vorm van buizen of andere ingewikkelde vormen die men onmogelijk kan produceren door conventionele hete perstechnieken.

10 Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt tussen ongeveer 0,1 en 5 gew.% MgO toegevoegd aan yttriumoxyde als sinterhulpmiddel. In een voorbeeld van deze uitvoeringsvorm werd magnesiumnitraat opgelost in methanol en toegevoegd aan het vereiste gewicht aan Y_2O_3 . Het mengsel werd verder verdund
 15 met methanol en de resulterende suspensie werd nat gemalen in een kogelmolen gedurende 4 uren. Het gemalen mengsel werd gedroogd in lucht bij ongeveer 110°C en vervolgens gecalcineerd bij 1000°C in lucht gedurende 1 uur om het magnesiumnitraat om te zetten in magnesiumoxyde.

20 Het gecalcineerde poeder werd gezeefd door 100 mesh nylonzeef en vervolgens geperst tot groene samengepakte lichamen bij drukken tussen 103 en 345 MPa. De samengepakte lichamen werden vervolgens gesinterd in een oven met een geregelde atmosfeer gedurende 1 tot 6 uren bij temperaturen tussen 1900 en
 25 2200°C , waarbij het voorkeursschema was 2 uren bij 2100°C . De atmosfeer in de oven tijdens het sinteren had een voldoende lage partiële zuurstofdruk om oxydatie van de ovenelementen en de resulterende verontreiniging van het gesinterde lichaam te voorkomen. Een partiële zuurstofdruk van ongeveer 10^{-10} atmosfeer bij 1900°C
 30 of ongeveer 2×10^{-10} atmosfeer bij 2150°C is bevredigend voor dit doel en resulteren in een transparant gesinterd produkt. Partiële zuurstofdrukken die veel lager zijn dan 10^{-10} atmosfeer produceren een zwart gesinterd produkt, maar transparantie kan worden verwezenlijkt door vervolgens oxyderen van het gesinterde produkt in
 35 lucht gedurende 5 uren bij 1500°C .

Vloeistoffase-sintering van yttriumoxyde

gedoteerd met MgO vindt plaats met niet minder dan 0,1 gew.% MgO. Beneden deze concentratie is de korrelgroei betrekkelijk langzaam en is de dichtheid van het gesinterde produkt slechts 98,9 % van die welke theoretisch verkrijgbaar is. Anderzijds resulteert bij concentraties aan MgO boven 5 gew.% te veel vloeistoffase bij sintering en is er aanzienlijke belvorming en inzakking van het samengepakte produkt tijdens het sinteren. Het voorkeurstraject voor de opneming van MgO ligt tussen ongeveer 0,3 en 1,5 gew.% MgO in het uiteindelijke gesinterde yttriumoxydelichaam; lichamen gebaseerd op yttriumoxyde welke werden verkregen met magnesiumoxyde-gehalten in dit traject werden gesinterd tot een produkt van hoge dichtheid met goede spiegel- en totale transmissie-eigenschappen. Onderzoek van de microstructuur van het produkt in de monsters die werden verkregen met MgO in het voorkeursconcentratietraject lieten zien dat het materiaal zeer dicht was met zeer weinig poriën. Deze mate van verdichting is verrassend gezien het feit dat een dihedrische hoek van 135° werd waargenomen tussen de tweede fase en de yttriumoxydekorrelgrens in deze gesinterde produkten. Een dihedrische hoek van 0° , vertoon door met aluminiumoxyde gedoteerde lichamen op basis van yttriumoxyde bijvoorbeeld en indicatief voor volledige bevochtiging van de korrelgrenzen, wordt in het algemeen geassocieerd met succesvolle vloeistoffasesintering van op yttriumoxyde gebaseerde lichamen tot een produkt van hoge dichtheid. Kennelijk vindt de MgO-vloeistoffasesintering van yttriumoxyde plaats door een heel ander proces dan het proces dat men normaliter ziet en heeft zijn eigen unieke sinter- en korrelgroei-snelheden.

In een alternatieve uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt tussen ongeveer 0,1 en 5 gew.% MgAl_2O_4 toegevoegd aan yttriumoxyde als sinterhulpmiddel. Het magnesiumaluminaat kan afzonderlijk worden bereid en toegevoegd aan het yttriumoxyde voorafgaand aan het koud persen ter vorming van het groene samengepakte lichaam, of equimolaire hoeveelheden MgO en Al_2O_3 kunnen worden toegevoegd aan het yttriumoxyde om later spinel te vormen (MgAl_2O_4) tijdens de calcineringsstap.

In een voorbeeld van deze uitvoeringsvorm van

de uitvinding werden equimolaire hoeveelheden fijnverdeeld MgO en Al_2O_3 toegevoegd aan het vereiste gewicht aan Y_2O_3 -poeder. Methanol werd toegevoegd en de resulterende suspensie werd nat gemalen in een kogelmolen gedurende 4 uren. Het gemalen mengsel werd gedroogd in lucht bij 110°C en vervolgens gecalcineerd bij 1300°C in lucht gedurende 1 uur ter vorming van MgAl_2O_4 en ter verdrijving van alle vluchtige verbindingen. Het gecalcineerde poeder werd gezeefd door een 100 mesh nylonzeef en vervolgens geperst tot samengepakte lichamen bij drukken tussen 103 en 345 MPa. De samengepakte lichamen werden gesinterd in een oven met een beheerste atmosfeer bij temperaturen tussen ongeveer 1900 en 2200°C gedurende 1 tot 6 uren, gevolgd door ontlating gedurende 1 tot 4 uren bij ongeveer 1930°C om een maximale hoeveelheid van het MgAl_2O_4 -sinterhulpmiddel op te lossen in het yttriumoxyde om de vaste oplossing te vormen. De ovenatmosfeeromstandigheden tijdens deze stappen zijn die welke hierboven zijn gegeven voor de magnesiumoxydehoudende yttriumoxydematerialen.

Evenals bij yttriumoxyde dat gedoteerd wordt met MgO vindt vloeistoffasesintering van yttriumoxyde gedoteerd met MgAl_2O_4 reeds plaats met een hoeveelheid van 0,1 gew.% MgAl_2O_4 ; de korrelgroei bij concentraties kleiner dan deze hoeveelheid is te langzaam om zulke samenstellingen praktisch aanvaardbaar te maken. Bij concentraties aan MgAl_2O_4 boven ongeveer 5 gew.% resulteert overvloedige vloeistoffasevorming bij sintering in belvorming en inzakking van het samengepakte materiaal tijdens het sinteren. Het voorkeurstraject voor de opneming van MgAl_2O_4 in materialen volgens de uitvinding loopt van ongeveer 0,1 tot 1 gew.% MgAl_2O_4 in het uiteindelijke gesinterde yttriumoxydelichaam.

Onderzoek van het nagenoeg transparante polykristallijne produkt van hoge dichtheid dat het MgAl_2O_4 bevatte gaf een dihedrische hoek van 0° aan tussen de sintermatrix en de yttriumoxydekorrelgrenzen. Derhalve volgen op yttriumoxyde gebaseerde lichamen die gesinterd worden met MgAl_2O_4 , in tegenstelling tot die gesinterd met MgO , kennelijk normaal waargenomen mechanismen voor de vloeistoffasesintering.

Het blijkt dat de eutectische temperatuur

tussen MgAl_2O_4 en Y_2O_3 vereist voor vloeistoffasesintering lager is dan die vereist voor sintering met Al_2O_3 (1930°C). Dit betekent dat besparingen bij de vervaardiging van transparante op yttrium-oxyde gebaseerde lichamen kunnen worden gerealiseerd door gebruik te maken van MgAl_2O_4 .

Om de deskundige in staat te stellen de onderhavige uitvinding in de praktijk te brengen worden de volgende voorbeelden gegeven. Deze voorbeelden dienen echter niet te worden uitgelegd als beperkend, maar worden slechts gegeven ter toelichting.

Voorbeelden

Elk van de voorbeelden gepresenteerd in de onderstaande tabel werd bereid volgens de methoden die hierboven in detail zijn beschreven. Dichtheidsmetingen van de gesinterde lichamen werden gedaan op een analytische balans onder gebruikmaking van de wet van Archimedes. De totale transmissie werd gemeten met behulp van gepolijste schijfvormige monsters met een dikte van 1 mm bij een golflengte van $0,6\mu\text{m}$ onder toepassing van een spectrofotometer Cary Model 14.

Tabel

Voor- beeld	Toevoeg- sel	Gew.% toe- voegsel	Pers- druk (MPa)	Sinter- cyclussen	Ontlatings- cyclus	% theo- retische dichtheid	% totale ^x transmissie	% speculaire transmissie
I	MgO	0,1	345	2100°C-2½ h	-	98,4	-	-
II	MgO	1,0	345	2100°C-2½ h	-	100,0	46,2	6,5
III	MgO	5,0	345	2100°C-2½ h	-	93,0	-	-
IV	MgO	5,0	345	1900°C-4 h	-	99,9	-	-
V	MgO	0,1	345	1850°C-2 h 2150°C-4 h	-	98,9	-	-
VI	MgO	0,7	345	2110°C-1½ h	1850°C-¼ h	99,9	70,0	34,5
VII	MgO	1,0	345	2110°C-1½ h	1850°C-¼ h	98,8	69,2	48,9
VIII	MgAl ₂ O ₄	0,1	345	2100°C-1½ h	1925°C-1 h	99,2	-	-
IX	MgAl ₂ O ₄	0,5	345	2100°C-2½ h	1925°C-1 h	99,1	-	-
X	MgAl ₂ O ₄	1,0	345	2100°C-2½ h	1925°C-1 h	99,0	-	-

Op yttriumoxyde gebaseerde lichamen, gedoteerd met 0,1 tot 5 gew.% MgO of 0,1 tot 5 gew.% MgAl_2O_4 volgens de uitvinding, zijn nagenoeg transparante zeer dichte materialen die in het bijzonder bruikbaar zijn voor lampomhullingen.

- 5 Ze zijn ook bijzonder geschikt voor gebruik in de omgeving van hoge temperatuur en lage zuurstofdruk van hogedruk natriumdampampen waarbij ze een verbeterde weerstand tegen verdonkering laten zien in het reducerende milieu dat men in zulke lampen aantreft.

- Op yttriumoxyde gebaseerde lichamen volgens de uitvinding kunnen worden vervaardigd in een verscheidenheid van vormen welke niet mogelijk zijn met conventionele hete pers-technieken, daar transparantie en verdichting worden bewerkstelligd door vloeistoffase-sintering bij omgevingsdrukken. In het specifieke geval van op yttriumoxyde gebaseerde lichamen die 0,1
15 tot 5 gew.% MgAl_2O_4 bevatten volgens de uitvinding kan sintering tot een dicht, transparant lichaam worden verwezenlijkt bij lagere temperaturen dan met de meeste bekende sinterhulpmiddelen.

- Ofschoon hierboven de voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding beschreven zijn, voor zover thans wordt
20 aangenomen, zal het de deskundige duidelijk zijn dat diverse veranderingen en modificaties daarin mogelijk zijn zonder buiten het kader van de uitvinding te komen.

C o n c l u s i e s

1. Nagenoeg transparant polykristal-
lijn op yttriumoxyde gebaseerd lichaam van hoge dichtheid dat in
hoofdzaak uit yttriumoxyde bestaat, met het kenmerk, dat daarin
5 tevens MgO of MgAl_2O_4 aanwezig is.
2. Lichaam volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat daarin MgO aanwezig is.
3. Lichaam volgens conclusie 2, met het
kenmerk, dat het MgO aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer
10 0,1 tot 5 gew.%.
4. Lichaam volgens conclusie 3, met het
kenmerk, dat het MgO aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer
0,3 tot 1,5 gew.%.
5. Lichaam volgens conclusie 1, met het
15 kenmerk, dat daarin MgAl_2O_4 aanwezig is.
6. Lichaam volgens conclusie 5, met het
kenmerk, dat het MgAl_2O_4 aanwezig is in een hoeveelheid van onge-
veer 0,1 tot 5 gew.%.
7. Lichaam volgens conclusie 6, met het
20 kenmerk, dat het MgAl_2O_4 aanwezig is in een hoeveelheid van onge-
veer 0,1 tot 1 gew.%.
8. Werkwijzen en voortbrengselen in
hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.