



(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 006 623.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/084064**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/122865**
(86) PCT-Anmeldetag: **19.12.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **14.08.2014**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.10.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.07.2024**

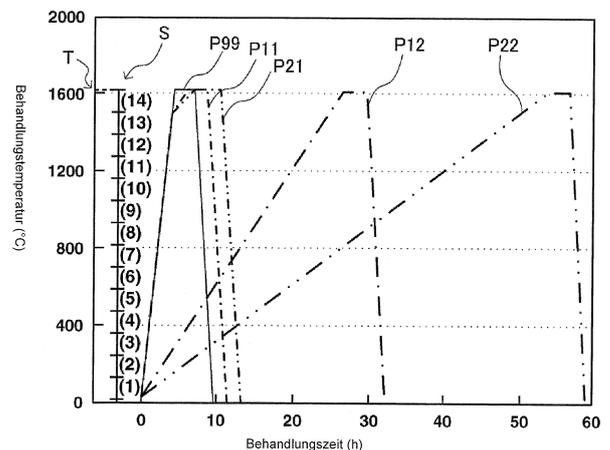
(51) Int Cl.: **C04B 35/645** (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

| | |
|--|--|
| (30) Unionspriorität: 2013023029 08.02.2013 JP | (72) Erfinder: Ikari, Masanori, Annaka-shi, Gunma, JP; Shimada, Tadakatsu, Annaka-shi, Gunma-ken, JP |
| (73) Patentinhaber: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, JP | (56) Ermittelte Stand der Technik: US 2008 / 0 164 626 A1 JP 2009- 256 150 A JP H07- 309 667 A |
| (74) Vertreter: TER MEER STEINMEISTER & PARTNER PATENTANWÄLTE mbB, 80335 München, DE | |

(54) Bezeichnung: **Herstellungsverfahren für einen lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörper**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers durch Unterziehen eines Sinterkörpers, der aus Metalloxid besteht, einer heißen isostatischen Press- (HIP) Behandlung bei einer HIP-Wärmebehandlungstemperatur T, die in einem Bereich von 1000 bis 2000°C eingestellt ist, zur Bildung eines lichtdurchlässigen Sinterkörpers, wobei der Sinterkörper unter Verwendung eines partikelförmigen Oxids von zumindest einem Metallelement, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, Lanthaniden, Ti, Zr, Ga, Si, Ge, Pb, und Bi, hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die HIP-Behandlung den Schritt des Erwärms bei einer Anstiegsrate über einem Temperaturbereich S von Raumtemperatur bis zur HIP-Wärmebehandlungstemperatur T enthält, wobei der Temperaturbereich S in mehrere Stufen unterteilt ist, die Anstiegsrate in jeder Teilstufe kontrolliert wird und die Anstiegsrate zumindest in der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T 10°C/h bis 60°C/h ist.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metalloxidsinterkörpers, insbesondere eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers, der im sichtbaren und/oder Infrarotbereich lichtdurchlässig ist. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines Metalloxidsinterkörpers, der in optischen Anwendungen als Festkörper-Lasermedien, EB-Szintillatormaterialien, Materialien für magneto-optische Vorrichtungen, Leuchtröhren, Fenstermaterialien mit optischem Brechungsindex, optische Blenden, optische Aufzeichnungsmedien und lichtdurchlässige kugelsichere Materialien verwendet wird.

STAND DER TECHNIK

[0002] Obwohl es zahlreiche Metalloxidsinterkörper gibt, ist von einigen bekannt, dass sie stärker verdichtet sind, da sie lichtdurchlässiger sind. Insbesondere wird bestätigt, dass jene Sinterkörper, die im Sinterkörperherstellungsprozess einem heißen isostatischen Press- (HIP) Schritt unterzogen wurden, eine herausragende Lichtdurchlässigkeit entwickeln. Da lichtdurchlässige Metalloxidsinterkörper seit kurzem in zahlreichen optischen Anwendungen verwendet werden, werden weitgehend aktive Bemühungen hinsichtlich ihrer Entwicklung unternommen.

[0003] Zum Beispiel offenbart JP S62 - 105 955 A (Patentdokument 1) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Brennens eines Keramikpresskörpers (PLZT), der vorwiegend aus Blei, Lanthan, Zirkonium und Titanoxiden besteht, in Vakuum auf eine Dichte, die zumindest 97% der theoretischen Dichte ist, Einbettens des Sinterkörpers in einem wärmebeständigen Behälter, der eng mit einem Pulver aus zumindest einer Art gepackt ist, die ausgewählt ist aus Schmelzkorund, fusioniertem Zirkoniumoxid und fusioniertem Magnesiumoxid, wobei das Pulver eine Partikelgröße von 50 bis 3000 μm hat, und Durchführens einer HIP-Behandlung. Durch dieses Verfahren werden angeblich Keramiken mit sehr hoher Transparenz und Dichtigkeit für optische Vorrichtungen beständig massegefertigt.

[0004] Ebenso offenbart JP S62 - 91 467 A (Patentdokument 2) ein Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Zirkoniumoxidsinterkörpers, umfassend die Schritte des Brennens eines Formkörpers, der aus zumindest 2 Mol% Y_2O_3 , 3 bis 20 Mol% TiO_2 und ZrO_2 besteht, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, einer HIP-Behandlung und einer oxidativen Behandlung. Durch dieses Verfahren werden angeblich lichtdurchlässige Zirkoniumoxidsinterkörper mit verbesserter Lichtdurchlässigkeit und hohem Brechungsindex hergestellt.

[0005] Ferner offenbart JP H03 - 275 560 A (Patentdokument 3) ein Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Yttrium-Aluminium-Granat-Sinterkörpers mit einem linearen Durchlässigkeitsgrad von zumindest 75% Infrarotlicht mit einer Wellenlänge von 3 bis 4 μm bei einer Dicke von 3 mm, umfassend die Schritte eines Verdichtens von Pulver, Sinterns auf eine hohe Dichte und einer HIP-Behandlung bei 1500 bis 1800°C und 500 kg/cm^2 oder höher; und JP H03 - 275 561 A (Patentdokument 4) offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen YAG-Sinterkörpers, umfassend die Schritte eines Heißpressens eines YAG-Pulvers mit einer Reinheit von zumindest 99,6% und einer spezifischen Oberfläche (BET-Wert) von zumindest 4 m^2/g bei einer Temperatur von 1300 bis 1700°C und einem Druck von 100 bis 500 kg/cm^2 in Vakuum zum Verdichten auf eine theoretische Dichte von zumindest 95%, dann einer HIP-Behandlung bei einer Temperatur von 1400 bis 1800°C und einem Druck von zumindest 500 kg/cm^2 . Durch diese Verfahren werden angeblich YAG-Sinterkörper mit verbesserter Lichtdurchlässigkeit und hoher Dichte hergestellt.

[0006] Ferner offenbart JP 2 638 669 B2 (Patentdokument 5) ein Verfahren zur Herstellung eines Keramikkörpers, umfassend die Schritte eines Bildens eines Grünlings angemessener Form und Zusammensetzung, Vorsintern des Presskörpers bei einem Temperaturbereich von 1350 bis 1650°C, einer HIP-Behandlung bei einer Temperatur von 1350 bis 1700°C und eines erneuten Sinterns bei einer Temperatur über 1650°C. Durch dieses Verfahren werden angeblich hoch transparente polykristalline Keramikkörper hergestellt.

[0007] Außerdem offenbart JP H06 - 211 573 A (Patentdokument 6) ein Verfahren zur Herstellung eines transparenten Y_2O_3 -Sinterkörpers, umfassend die Schritte eines Sinterns eines Y_2O_3 -Pulvers mit einer Reinheit von zumindest 99,8% und einer primären Partikeldurchschnittsgröße von 0,01 bis 1 μm , auf eine theoretische Dichte von zumindest 94%, dann eines Unterziehens des Sinterkörpers einer HIP-Behandlung bei einem Temperaturbereich von 1600 bis 2200°C und einem Gasdruck von zumindest 100 kg/cm^2 . Durch dieses Verfahren werden angeblich reine Y_2O_3 -Sinterkörper des Systems hergestellt, die kein radioaktives ThO_2 als Sinterhilfe enthalten oder kein LiF und BeO enthalten.

[0008] Außerdem offenbart JP 4 237 707 B2 (Patentdokument 7) einen Seltenerdgranat-Sinterkörper, der durch HIP und Tempern in einer mit Druck beaufschlagten Sauerstoffatmosphäre erhalten wird, mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 0,9 bis 9 μm , einem Lichtverlustfaktor von bis zu $0,002 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Messwellenlänge von 1,06 μm , und einer Wellenfrontabweichung bis zu $0,05 \lambda\text{cm}^{-1}$ bei der Messwellenlänge 633 nm. Angeblich wird ein Granatsinterkörper erhalten, der ungefärbt ist, mit verringertem Lichtverlust und einer verhinderten Porenbildung und der einen Lichtverlustfaktor von bis zu $0,002 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Messwellenlänge von 1,06 μm hat.

[0009] Ferner offenbart JP 2008 - 001 556 A (Patentdokument 8) ein Verfahren zum Herstellen eines lichtdurchlässigen Seltenerdgalliumgranat-Sinterkörpers, umfassend die Schritte eines Verdichtens eines Seltenerdoxidpulvers hoher Reinheit mit einer Reinheit von zumindest 99,9%, der 5 Gewichts-ppm - weniger als 1000 Gewichts-ppm, berechnet als Metall, zumindest eines Elements enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ge, Sn, Sr und Ba als Sinterhilfe, mit einem Bindemittel zu einem Presskörper mit einer Dichte von zumindest 58% der theoretischen Dichte, Wärmebehandeln des Presskörpers zum Ausbrennen des Bindemittels, Brennens des Presskörpers in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, Argongas oder einem Gemisch davon oder in Vakuum bei 1400 bis 1650°C über zumindest 0,5 Stunde und danach Durchführens einer HIP-Behandlung bei einer Temperatur von 1000 bis 1650°C und einem Druck von 49 bis 196 MPa. Angeblich erleichtert dieses Verfahren die Verdichtung und verbessert die Lichtdurchlässigkeit.

[0010] Ferner offenbart JP 2008 - 143 726 A (Patentdokument 9) ein Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen transparenten Y_2O_3 Keramik für eine Elektronenstrahlfluoreszenz in der Form eines polykristallinen Sinterkörpers, der vorwiegend aus Y_2O_3 besteht, wobei der polykristalline Sinterkörper eine Porosität bis zu 0,1% und eine durchschnittliche Kristallkorngröße von 5 bis 300 μm aufweist und ein Lanthanidelement enthält, wobei das Verfahren die Schritte eines vorläufigen Brennens eines Presskörpers, der ein Y_2O_3 -Pulver und ein Lanthanoxidpulver enthält, in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1500 bis 1800°C zur Bildung eines primären gebrannten Körpers und sekundär eines Brennens des primär gebrannten Körpers bei einer Temperatur von 1600 bis 1800°C und einem Druck von 49 bis 198 MPa umfasst. Angeblich wird eine polykristalline transparente Y_2O_3 -Keramik für eine Elektronenstrahlfluoreszenz mit einer Produktivität in großem Maßstab hergestellt, die eine hohe Konzentration eines fluoreszierenden Elements (Lanthanidelements) enthält und wobei das fluoreszierende Element gleichförmig im Gesamtbereich der polykristallinen transparenten Y_2O_3 -Keramik dispergiert ist.

[0011] Vor kurzem offenbarte JP 2010 - 241 678 A (Patentdokument 10) ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Keramikmaterials der Formel: $\text{A}_{2+x}\text{B}_y\text{D}_z\text{E}_7$, wobei $-1,15 \leq x \leq +1,1$, $0 \leq y \leq 3$, $0 \leq z \leq 1,6$, $3x+4y+5z = 8$, wobei A zumindest ein dreiwertiges Kation ist, ausgewählt aus Seltenerdionen, B zumindest ein vierwertiges Kation ist, D zumindest ein fünfwertiges Kation ist und E zumindest ein zweiwertiges Anion ist, wobei das Verfahren die Schritte eines Bildens eines Presskörpers aus einem Pulvergemisch aus Ausgangsmaterialien umfasst, die zumindest eine Sinterhilfe enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 und Fluoriden, Vorsinterns des Presskörpers bei einer Temperatur von vorzugsweise 500 bis 900°C und Sinterns des vorgesinterten Presskörpers bei einer Temperatur von 1400 bis 1900°C und Komprimierens des gesinterten Presskörpers in Vakuum, vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 2000°C und vorzugsweise einem Druck von 10 bis 198 MPa (HIP-Behandlung). Angeblich wird ein optisches Keramikmaterial mit optischen Eigenschaften erzeugt, die einem Einzelkristall äquivalent sind.

[0012] Wie oben beschrieben, wurden kürzlich aktive Bemühungen zur Entwicklung von Oxidsinterkörpern mit Lichtdurchlässigkeit unternommen, insbesondere zur Entwicklung von Oxidsinterkörpern durch einen HIP-Behandlungsschritt. Insbesondere werden zahlreiche Studien zur Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit von Sinterkörpern durchgeführt. Des Weiteren ist aus Patentdokument 11 ein Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Aluminium-Magnesiumoxidnitrids (Mg-Al-O-N) bekannt. Patentdokument 12 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Magnesia-Alumina-Spinells. Patentdokument 13 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von optischen Elementen aus einer Optokeramik mit einem Formgebungsschritt, der die Herstellung eines Grünkörpers beinhaltet. Das Verfahren umfasst einen Formgebungsschritt und den Einsatz mindestens einer endkonturnahen Form, wobei moderate Drücke zwischen etwa 0,1 MPa und 50 MPa entweder während des Einbringens der keramischen Pulvermasse in die Form auf diese Pulvermasse oder auf die in der Form angeordnete keramische Pulvermasse ausgeübt werden. Neben dem Formgebungsschritt enthält das in Patentdokument 13 beschriebene Verfahren auch einen Sinterschritt und einen HIP-Schritt. Die keramische Pulvermasse kann eine Metalloxid-basierte Pulvermasse sein und beispielsweise ZrO_2 oder Y_2O_3 beinhalten.

NACHWEISQUELLEN

Patentdokumente

- Patentdokument 1: JP S62 - 105 955 A
Patentdokument 2: JP S62 - 91 467 A
Patentdokument 3: JP H03 - 275 560 A
Patentdokument 4: JP H03 - 275 561 A
Patentdokument 5: JP 2 638 669 B2
Patentdokument 6: JP H06 - 211 573 A
Patentdokument 7: JP 4 237 707 B2
Patentdokument 8: JP 2008 - 001 556 A
Patentdokument 9: JP 2008 - 143 726 A
Patentdokument 10: JP 2010 - 241 678 A
Patentdokument 11: JP H07- 309 667 A
Patentdokument 12: JP 2009- 256 150 A
Patentdokument 13: US 2008 / 0 164 626 A1

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

TECHNISCHES PROBLEM

[0013] Eine Aufgabe der Erfindung, die unter den obengenannten Umständen gemacht wurde, ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers, wobei das Verfahren imstande ist, eine Lichtdurchlässigkeit zu verbessern, sowie eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers.

LÖSUNG DES PROBLEMS

[0014] Es sind viele Beispiele für die Entwicklung von lichtdurchlässigen Oxidsinterkörpern bekannt, die einen HIP-Schritt enthalten. Eine präzise Studie der Bedingungen dieser HIP-Schritte zeigt, dass nur Atmosphärgas, Temperatur, Druck und Haltezeit in den meisten Beispielen vorgeschrieben sind, während die Temperaturanstiegsrate des HIP-Schritts in wenigen Beispielen vorgeschrieben ist. Obwohl sich einige Beispiele auf die Anstiegsrate des HIP-Schritts beziehen, ist die Anstiegsrate bei allen von ihnen sehr hoch. Es finden sich keine Beispiele, die versuchen, die Anstiegsrate zu verlangsamen. Zum Beispiel beschreibt die Patentschrift JP 2 638 669 B2 (Patentdokument 5) einen HIP-Schritt, der eine Erwärmung bei einer Anstiegsrate von etwa 10 bis 50°C pro Minute enthält (d.h., 600 bis 3000°C/h) und ein Halten bei einer Temperatur von 1350 bis 1700°C in Argongas unter einem Druck von 5.000 bis 25.000 psi über 1/2 bis 2 Stunden. Ebenso beschreibt die Patentschrift JP H06 - 211 573 A (Patentdokument 6) einen HIP-Behandlungsschritt, der eine Erwärmung bei einer Rate von 200°C/h auf eine gewählte Temperatur von 1800 bis 2050°C, ein Halten bei der Temperatur unter einem Druck von 150 bis 2000 kg/cm² über 2 bis 3 Stunden und ein Kühlen bei einer Rate von 200°C/h enthält. Ferner beschreibt die Patentschrift JP 4237707 (Patentdokument 7) einen HIP-Schritt zum Halten in einer Ar-Atmosphäre bei 1350 bis 1850°C und 10 bis 250 MPa über 1 bis 100 Stunden und bezieht sich auf eine beispielhafte Anstiegsrate von 500°C/h. Ferner beschreibt JP 2008 - 001 556 A (Patentdokument 8) in Beispielen HIP-Behandlungsbedingungen, die ein Druckmedium Ar, einen gleichzeitigen Temperatur/Druckerhöhungsmodus, eine Anstiegsrate 800°C/h, eine Behandlungstemperatur von 1000 bis 1650°C, einen Druck von 49 bis 196 MPa und eine Behandlungsdauer von 3 Stunden enthalten.

[0015] Durch Untersuchung des typischen Prozesses zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Oxidsinterkörpers haben die Erfinder überraschenderweise festgestellt, dass durch Einstellen der Temperaturanstiegsrate des HIP-Schritts, so dass dieser in einen niederen (langsamen) Bereich, der in den Patentdokumenten nicht beschrieben ist, im Speziellen zum ersten Mal unter 60°C/h fällt, die Lichtdurchlässigkeit im Vergleich mit dem Oxidsinterkörper, welcher dem herkömmlichen HIP-Schritt mit hoher Anstiegsrate ausgesetzt wird, drastisch verbessert wird (die herkömmliche HIP-Behandlung beinhaltet eine sehr hohe Anstiegsrate von 200 bis

800°C/h, wie oben besprochen). Anhand anhaltender umfassender Untersuchungen, die auf dieser Erkenntnis beruhen, haben die Erfinder die Erfindung vollendet.

[0016] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1 bereit. Bevorzugte Ausführungsvarianten werden in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0017] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers wird ein Sinterkörper, der aus Metalloxid besteht, einer heißen isostatischen Press- (HIP) Behandlung bei einer HIP-Wärmebehandlungstemperatur T, die in einem Bereich von 1000 bis 2000°C eingestellt ist, zur Bildung eines lichtdurchlässigen Sinterkörpers unterzogen. Der Sinterkörper wird unter Verwendung eines partikelförmigen Oxids von zumindest einem Metallelement, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, Lanthaniden, Ti, Zr, Ga, Si, Ge, Pb, und Bi, hergestellt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass

die HIP-Behandlung den Schritt des Erwärmens bei einer Anstiegsrate über einem Temperaturbereich S von Raumtemperatur bis zur HIP-Wärmebehandlungstemperatur T enthält, wobei der Temperaturbereich S in mehrere Stufen unterteilt ist, die Anstiegsrate in jeder Teilstufe kontrolliert wird und die Anstiegsrate zumindest in der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T 10°C/h bis 60°C/h ist.

[0018] In einer bevorzugten Variante des Verfahrens ist der Temperaturbereich des Erwärmungsschritts gleichmäßig in 2 bis 20 Stufen unterteilt.

[0019] Die Endstufe im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung wird bevorzugt bei einer Anstiegsrate von 10°C/h bis 60°C/h durchgeführt und die übrigen Stufen werden bevorzugt bei einer Anstiegsrate von 200°C/h bis 800°C/h durchgeführt.

[0020] Es ist ferner bevorzugt, dass alle Stufen im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung bei einer Anstiegsrate von 10°C/h bis 60°C/h durchgeführt werden.

[0021] In einer Ausführungsform ist der Sinterkörper ein Sesquioxidsinterkörper vom M_2O_3 -Typ, wobei M ein oder mehrere Seltenerdeelement(e) ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, und Lanthanidserienelementen.

[0022] Vorzugsweise umfasst das Verfahren ein Pressformen der Metalloxidpartikel zu einem Körper vorgegebener Form, Sintern des pressgeformten Körpers und Unterziehen des Sinterkörpers der HIP-Behandlung.

[0023] Weiterhin ist bevorzugt, dass das Sintern des pressgeformten Körpers im Vakuum durchgeführt wird.

[0024] Das partikelförmige Oxid hat vorzugsweise eine Partikelgrößenverteilung, bei der ein Partikeldurchmesser ($D_{2,5}$), entsprechend einer Ansammlung von 2,5% von der Minimalseite, in einen Bereich von 180 nm bis 2000 nm fällt.

VORTEILHAFTE EFFEKTE DER ERFINDUNG

[0025] Die Erfindung ist in der Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers erfolgreich, der in der Lichtdurchlässigkeit gegenüber den optischen Eigenschaften von Metalloxidsinterkörpern, die durch Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt werden, signifikant verbessert ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[Fig. 1] Fig. 1 ist ein Diagramm, das das Temperaturprofil des HIP-Behandlungsschritts im Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers gemäß der Erfindung zeigt.

BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0026] In der Folge wird das Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers gemäß der Erfindung beschrieben.

[0027] Das Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers gemäß der Erfindung erfolgt durch Unterziehen eines Sinterkörpers, der aus Metalloxid besteht, einer heißen isostatischen Press-

(HIP) Behandlung bei einer HIP-Wärmebehandlungstemperatur T, die in einem Bereich von 1000 bis 2000°C eingestellt ist, zur Bildung eines lichtdurchlässigen Sinterkörpers, wobei der Sinterkörper unter Verwendung eines partikelförmigen Oxids von zumindest einem Metallelement, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, Lanthaniden, Ti, Zr, Ga, Si, Ge, Pb, und Bi, hergestellt wird, und ist dadurch gekennzeichnet, dass die HIP-Behandlung den Schritt des Erwärmens bei einer Anstiegsrate über einem Temperaturbereich S von Raumtemperatur bis zur HIP-Wärmebehandlungstemperatur T enthält, wobei der Temperaturbereich S in mehrere Stufen unterteilt ist, die Anstiegsrate in jeder Teilstufe kontrolliert wird und die Anstiegsrate zumindest in der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T 10°C/h bis 60°C/h ist. Die Einzelheiten sind in der Folge beschrieben.

[Herstellungsverfahren]

[0028] Das Verfahren der Erfindung beinhaltet vorzugsweise ein Einbringen eines im Voraus gewählten Metalloxids in Partikelform als Rohmaterialpulver (oder Ausgangsmaterial), Pressformen des Pulvers in eine vorgegebene Form, Ausbrennen und Sintern zu einem Sinterkörper, der zu einer relativen Dichte von zumindest 95 Gewichts-% verdichtet ist. Der Sinterkörper wird dann einer heißen isostatischen Press-(HIP) Behandlung unterzogen. Danach kann optional eine Nachbehandlung, wie Tempern, ausgeführt werden.

(Rohmaterialpulver)

[0029] Als Rohmaterialpulver können sämtliche partikelförmige Metalloxide, die eine Lichtdurchlässigkeit aufweisen, wenn sie gesintert sind, verwendet werden. Das heißt, Partikel von einer oder mehreren Art(en), die aus Metalloxiden ausgewählt sind, die eine Lichtdurchlässigkeit aufweisen, wenn sie gesintert sind, können als Rohmaterialpulver verwendet werden. Zum Beispiel sind Partikel aus YSZ (Yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid), Spinell (Al_2O_3 -26 Gew.-% MgO), PLZT (Bleilanthanumzirkonattitanat), Aluminiumoxid, YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), LuAG ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), TGG ($\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), Sesquioxiden, BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) und GSO (Gd_2SiO_5) bevorzugt, wie auch Partikel von Oxiden aus Bestandteilen von Metalloxiden, die allgemein eine bestätigte oder erwartete Lichtdurchlässigkeit haben, zum Beispiel Partikel aus Oxiden von einem oder mehreren Metallelement(en), die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mg, Y, Sc, Lanthaniden, Ti, Zr, Al, Ga, Si, Ge, Pb, und Bi.

[0030] Jedes dieser partikelförmigen Metalloxide wird gewogen, so dass ein angemessenes Verhältnis erhalten wird, und als Rohmaterialpulver verwendet.

[0031] Wenn gewünscht ist, einen Sesquioxidsinterkörper vom M_2O_3 -Typ herzustellen, wobei M ein oder mehrere Seltenerdelement(e) ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, und Lanthanidserienelementen, können partikelförmige Oxide von einem oder mehreren Seltenerdelement(en) verwendet werden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, und Lanthanidserienelementen, insbesondere ein Pulver, das aus partikelförmigen Oxiden von einem oder mehreren Seltenerdelement(en) besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, Lu, Tb, Yb, Gd, Nd, Eu, Ho, Dy, Tm, Sm, Pr, Ce und Er und partikelförmigem Zr-Oxid. Die Zugabemenge von ZrO_2 -Pulver beträgt vorzugsweise bis zu 1 Gewichts-% (ausschließlich 0 Gewichts-%), bevorzugter bis zu 0,5 Gewichts-%. Wenn überhaupt kein ZrO_2 -Pulver zugegeben wird, wird eine Blasenkoaleszenz im Sinterschritt gefördert, so dass ein Blasenwachstum stattfinden kann, um grobe Blasen in Mikrometergröße zu bilden, die die Lichtdurchlässigkeit beeinträchtigen. Wenn mehr als 1 Gewichts-% ZrO_2 -Pulver zugegeben werden, kann sich ein Teil von ZrO_2 ungewollt in den Sesquioxidsinterkörper vom M_2O_3 -Typ als eine zweite Phase während des Sinterschritts trennen, was die Lichtdurchlässigkeit beeinträchtigt.

[0032] Die obengenannten partikelförmigen Metalloxide haben vorzugsweise eine Reinheit von zumindest 99,9 Gewichts-%. Ihre Partikelform ist nicht besonders eingeschränkt und Partikel in winkelliger, sphärischer oder Plattenform werden vorteilhaft verwendet. Selbst ein Pulver, das eine sekundäre Agglomeration erfahren hat, kann vorteilhaft verwendet werden, und ein granulares Pulver, das durch eine Atomisierungsbehandlung wie Sprühtrocknung granuliert ist, kann ebenso vorteilhaft verwendet werden. Der Prozess zum Herstellen des Rohmaterialpulvers ist nicht besonders eingeschränkt und ein Rohmaterialpulver, das durch Co-Ausfällung, Pulverisierung, Sprühyrolyse oder jede andere Synthesetechnik hergestellt wird, kann vorteilhaft verwendet werden. Nach Wunsch kann somit das derart hergestellte Rohmaterialpulver in einer Nasskugelmühle, Perlmühle, Strahlmühle, Trockenstrahlmühle, Hammermühle oder dergleichen behandelt werden.

[0033] In der Durchführung der Erfindung hat das Rohmaterialpulver der Metalloxidpartikel vorzugsweise eine solche Partikelgrößenverteilung (oder Partikelgrößenverteilung sekundärer Partikel, wenn Partikel zu

sekundären Partikeln agglomerieren), dass ein Partikeldurchmesser ($D_{2,5}$), entsprechend einer Ansammlung von 2,5% von der Minimalseite, in einen Bereich von 180 nm bis 2000 nm fallen kann. Wenn der $D_{2,5}$ -Wert kleiner als 180 nm ist, können Blasen koaleszieren und im Sinterschritt zu groben Blasen in Mikrometergröße wachsen, was die Lichtdurchlässigkeit beeinträchtigt. Wenn der $D_{2,5}$ -Wert 2000 nm übersteigt, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass sich Poren, die sich zwischen Partikeln während des Formens bilden, zu groß werden, die mit den Komponentenpartikeln von bereits ausreichend vergrößerter Größe zusammenwirken, so dass die freie Energie auf der Partikeloberfläche verringert ist. Dies verhindert einen effektiven Sinterverlauf und macht es schwierig, einen dichten lichtdurchlässigen Sinterkörper zu produzieren.

[0034] Obwohl die Messung der Partikelgröße nicht besonders eingeschränkt ist, wird vorzugsweise auf den Wert Bezug genommen, der durch Dispergieren der Rohmaterialpartikel in einem flüssigen Medium und Messen eines Durchmessers durch das Lichtstreuungs- oder Lichtbrechungsverfahren erhalten wird, da die Partikelgrößenverteilung auch evaluiert werden kann.

[0035] Dem hier verwendeten Rohmaterialpulver kann nach Wunsch ein Sinterhemmstoff zugegeben werden. Für eine besonders hohe Lichtdurchlässigkeit ist bevorzugt, einen Sinterhemmstoff zuzugeben, der mit jedem lichtdurchlässigen Metalloxid vereinbar ist. Der Hemmstoff sollte vorzugsweise eine Reinheit von zumindest 99,9 Gewichts-% haben. Wenn der Sinterhemmstoff nicht zugegeben wird, ist empfohlen, das Rohmaterialpulver zu wählen, dessen primäre Partikel von Nanogröße sind und eine sehr hohe Sinteraktivität aufweisen. Eine solche Wahl ist optional.

[0036] Ferner werden zur Verbesserung der Qualitätsstabilität und Ausbeute im Herstellungsprozess vorzugsweise verschiedene organische Zusatzstoffe zugegeben. Bei der Durchführung der Erfindung unterliegen diese Zusatzstoffe keinen besonderen Einschränkungen und es können verschiedene Dispergiermittel, Bindemittel, Schmiermittel, Weichmacher und dergleichen vorteilhaft verwendet werden.

[0037] Dem hier verwendeten Rohmaterialpulver kann nach Wunsch ein optischer Funktionsaktivator zugegeben werden, so dass der gewünschten optischen Anwendung entsprochen wird. Zum Beispiel kann ein Lasermaterial zugegeben werden, das imstande ist, einen Populationsinversionszustand für eine Laserschwingung bei der gewünschten Wellenlänge zu erzeugen, ein Szintillatormaterial, das zu einer Fluoreszenz bei Empfang einer Ionisierungsstrahlung bei hoher Empfindlichkeit imstande ist, oder ein Supersättigungsabsorptionsmittel, das imstande ist, eine Supersättigungsabsorptionsfunktion für eine PulsLaserschwingung zu verleihen, wie Neodymium, Praseodymium, Chromium oder dergleichen. Bei der Durchführung der Erfindung können diese Aktivatoren nach Wunsch zugegeben werden. Der Aktivator, falls zugegeben, sollte vorzugsweise eine Reinheit von zumindest 99,9 Gewichts-% haben.

(Pressformen)

[0038] Im Herstellungsverfahren der Erfindung wird vorteilhaft ein herkömmlicher Pressformungsschritt verwendet. Das heißt, es kann ein ziemlich allgemeiner Pressschritt zum Füllen einer Form mit Pulver und Anwenden von Druck in einer gewissen Richtung oder ein kalter isostatischer Press- (CIP) Schritt zum engen Packen eines wasserfesten verformbaren Behälters mit Pulver und Anwenden eines hydrostatischen Drucks verwendet werden. Vor allem kann der angewendete Druck passend eingestellt werden, während die relative Dichte des geformten Körpers überwacht wird. Wenn auch nicht kritisch, wird empfohlen, den Druck in einem Bereich von 300 MPa oder weniger zu halten, was durch ein im Handel erhältliches CIP-System erreicht werden kann, da die Herstellungskosten verringert sind. Alternativ können ein Heißpressschritt, der imstande ist, ein Formen und Sintern unmittelbar im Formungsschritt zu erreichen, ein Entladeplasma-Sinterschritt, ein Mikrowellenerwärmungsschritt oder dergleichen ebenso vorteilhaft verwendet werden.

(Ausbrennen des Bindemittels)

[0039] In dem Herstellungsverfahren der Erfindung kann ein herkömmlicher Bindemittel-Ausbrennungsschritt vorteilhaft verwendet werden. Das heißt, das Verfahren kann den Schritt zum Ausbrennen des Bindemittels durch Erwärmen in einem Heizofen enthalten. Die Art des Atmosphärgases ist nicht besonders eingeschränkt und es können Luft, Sauerstoff, Wasserstoff oder dergleichen verwendet werden. Obwohl die Ausbrenntemperatur nicht besonders eingeschränkt ist, ist, wenn eine organische Komponente wie ein Bindemittel zugegeben wird, eine Erwärmung bis zu der Temperatur, bei der die organische Komponente zersetzt wird, bevorzugt.

(Sintern)

[0040] Im Herstellungsverfahren der Erfindung kann ein allgemeiner Sinterschritt vorteilhaft verwendet werden. Das heißt, ein Erwärmung/Sinterschritt eines Widerstandserwärmungs- oder Induktionserwärmungsmodus kann vorteilhaft verwendet werden. Die Art des Atmosphärgases ist nicht besonders eingeschränkt und es können ein Inertgas, Sauerstoff, Wasserstoff oder dergleichen verwendet werden. oder es ist selbst Vakuum annehmbar.

[0041] In dem Sinterschritt wird die Sintertemperatur abhängig von dem im Voraus gewählten Ausgangsmaterial passend eingestellt. Im Allgemeinen wird vorzugsweise eine Temperatur gewählt, die um einige zehn Grad Celsius bis 100°C oder 200°C niedriger als der Schmelzpunkt eines Sinterkörpers ist, der aus dem im Voraus gewählten Ausgangsmaterial hergestellt wird. Es ist bevorzugt, die Temperatur in dem Bereich zu wählen, die so hoch wie möglich ist, so dass das Material auf eine relative Dichte von zumindest 95 Gewichts-% verdichtet werden kann. Wenn beabsichtigt ist, einen Metalloxidsinterkörper herzustellen, in dem eine Temperaturzone, die eine Phasenänderung zu einer anderen Phase als dem kubischen Kristallsystem einleitet, nahe der gewählten Temperatur vorhanden ist, bietet ein Sintern, das streng bei der Temperatur gesteuert wird, die geringer als diese Temperatur ist, den Vorteil, dass eine optische Dehnung oder Rissbildung mit geringerer Wahrscheinlichkeit im Material auftritt, da im Wesentlichen keine Phasenverschiebung vom nicht kubischen zum kubischen Kristallsystem stattfindet.

[0042] Die Sinterhaltezeit wird abhängig von dem im Voraus gewählten Ausgangsmaterial passend eingestellt. Während im Allgemeinen in vielen Fällen mehrere Stunden zum Halten zufriedenstellend sind, wird empfohlen, eine Zeit sicherzustellen, bis der Metalloxidsinterkörper auf eine relative Dichte von zumindest 95 Gewichts-% verdichtet ist.

(Heißes isostatisches Pressen (HIP))

[0043] Im Herstellungsverfahren der Erfindung sollte auf den Sinterschritt der heiße isostatische Press- (HIP) Behandlungsschritt folgen. Die in diesem Schritt verwendete HIP-Vorrichtung kann eine allgemeine Konstruktion aufweisen. Die HIP-Behandlung wird durch Anordnen des Sinterkörpers, an dem Behandlungen bis zum Sinterschritt beendet sind, in einem Druckgefäß, Ausüben eines gleichförmigen Drucks über den gesamten Sinterkörper durch ein mit Druckgasmedium und gleichzeitiges Erwärmen des Sinterkörpers bei der vorbestimmten HIP-Wärmebehandlungstemperatur T durch eine elektrische Widerstandsheizereinheit, die im Druckgefäß montiert ist, ausgeführt. Die HIP-Vorrichtung enthält einen Tiegel (Carbongefäß) mit einem perforierten Kohlenstoffdeckel, in dem der Sinterkörper aufgenommen ist, und einen HIP-Ofen, in dem das Carbongefäß angeordnet ist, wobei der HIP-Ofen Heizmittel in der Form eines Carbonheizgeräts aufweist, wobei der Sinterkörper durch das Carbonheizgerät erwärmt wird, während er vollständig durch Einleiten eines Druckgasmediums in den HIP-Ofen verdichtet wird.

[0044] Das hier verwendete Druckgasmedium kann ein Inertgas wie Argon oder Ar-O₂ sein. Es ist praktisch und bevorzugt, dass der ausgeübte Druck gleich oder kleiner 196 MPa ist, was von einer kommerziellen HIP-Vorrichtung gesteuert werden kann.

[0045] Die HIP-Wärmebehandlungstemperatur T, die im Bereich von 1000 bis 2000°C liegt, kann abhängig von der Art von Metalloxid des Sinterkörpers und/oder dem gesinterten Zustand des Sinterkörpers passend eingestellt werden, vorzugsweise im Bereich von 1400 bis 1900°C. Wie beim Sinterschritt ist es wesentlich, dass die HIP-Temperatur T gleich oder kleiner als der Schmelzpunkt und/oder der Phasenübergangspunkt des Metalloxids des Sinterkörpers ist. Wenn die HIP-Temperatur T 2000°C überschreitet und somit den Schmelzpunkt und/oder den Phasenübergangspunkt des Metalloxids des Sinterkörpers überschreitet, wird es schwierig, eine angemessene HIP-Behandlung auszuführen. Wenn die HIP-Temperatur T niedriger als 1000°C ist, wird kein Effekt zur Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit des Sinterkörpers erreicht.

[0046] In der Offenbarung bezieht sich die Temperatur, die mit der HIP-Behandlung zusammenhängt, immer auf die Temperatur des Metalloxidsinterkörpers. In der tatsächlichen HIP-Vorrichtung, in der der Metalloxidsinterkörper im Carbongefäß aufgenommen ist, das im Inneren des Carbonheizgeräts im HIP-Ofen angeordnet ist, ist es schwierig, die Temperatur des Sinterkörpers direkt zu messen. Da der Temperaturunterschied zwischen dem Carbonheizgerät und dem Carbongefäß während der Erwärmungs- und Kühlschrift gleich oder kleiner 10°C ist und die Temperatur des Carbongefäßes im Wesentlichen gleich der Temperatur des Metalloxidsinterkörpers darin ist, ist es annehmbar, die gemessene Temperatur des Carbonheizgeräts im HIP-Ofen als die Temperatur des Metalloxidsinterkörpers zu betrachten. Sobald daher die Temperatur des

Carbonheizgeräts im HIP-Ofen durch eine Thermosonde (z.B. Platin-Rhodium) gemessen wird, steuert die HIP-Vorrichtung die Schritte zum Erwärmen und Kühlen der Metalloxidsinterkörper auf Grundlage der gemessenen Temperatur.

[0047] Das Herstellungsverfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die HIP-Behandlung den Schritt des Erwärmens bei einer Anstiegsrate über einem Temperaturbereich S enthält, der Temperaturbereich S des Erwärmungsschritts in mehrere Stufen unterteilt ist, die Anstiegsrate in jeder Teilstufe kontrolliert wird und die Anstiegsrate zumindest in der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ist, bevorzugt $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Wenn die Anstiegsrate 60°C übersteigt, insbesondere $180^{\circ}\text{C}/\text{h}$ übersteigt, wird kein Effekt zur Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit des Sinterkörpers erreicht. Eine Anstiegsrate von weniger als $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ist vom Standpunkt der Produktivität her inakzeptabel, da die HIP-Behandlung zu lange braucht. Die Temperatursteuerung im Erwärmungsschritt erfolgt vorzugsweise durch eine proportional-integral-derivative (PID) Steuerung auf der Grundlage der Messergebnisse.

[0048] In der HIP-Behandlung ist der Druck, der durch das Druckgasmedium ausgeübt wird, vorzugsweise 50 bis 300 MPa, bevorzugter 100 bis 300 MPa. Bei einem Druck von weniger als 50 MPa könnte kein Lichtdurchlässigkeitsverbesserungseffekt erreicht werden. Wenn der Druck über 300 MPa erhöht wird, wird keine weitere Verbesserung in der Lichtdurchlässigkeit erreicht und es kann eine übermäßige Last auf die Vorrichtung ausgeübt werden, wodurch ein Schaden an der Vorrichtung verursacht wird.

[0049] Fig. 1 zeigt ein beispielhaftes Temperaturprofil des Metalloxidsinterkörpers während des HIP-Behandlungsschritts im Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers gemäß der Erfindung. Das hier dargestellte Temperaturprofil enthält Erwärmungs-, Temperaturhalte- und Kühlungsschritte, vorausgesetzt, die HIP-Wärmebehandlungstemperatur T ist 1625°C . Die Temperaturprofile P11, P12, P21, und P22 gehören zur Erfindung, während das Temperaturprofil P99 zum Stand der Technik gehört.

[0050] Unter Bezugnahme auf die Temperaturprofile P11 als ein typisches Beispiel wird beschrieben, wie die Temperatur während der HIP-Behandlung gemäß der Erfindung kontrolliert wird.

[0051] Sobald die HIP-Wärmebehandlungstemperatur T gemäß der Erfindung bei 1625°C eingestellt ist, wird der Temperaturbereich S von Raumtemperatur bis zur HIP-Wärmebehandlungstemperatur T im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung in mehrere Stufen unterteilt. Der Teilungsmodus kann anhand einer Ausgewogenheit der Wirksamkeit der HIP-Behandlung mit dem Lichtdurchlässigkeitsverbesserungseffekt des Sinterkörpers bestimmt werden. Zum Beispiel kann der Temperaturbereich S gleichmäßig in 2 bis 20 Stufen unterteilt werden. In Fig. 1 ist der Temperaturbereich S von Raumtemperatur (25°C) bis 1625°C gleichmäßig in 14 Stufen unterteilt.

[0052] Anschließend wird die Anstiegsrate für jede Teilstufe eingestellt und insbesondere wird die Anstiegsrate von zumindest der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T in einem Bereich von $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ eingestellt. Solange diese Anforderung erfüllt ist, werden die Anstiegsraten der übrigen Stufen beliebig eingestellt. Zum Beispiel wird unter Berücksichtigung der Produktivität der HIP-Behandlung empfohlen, dass die Anstiegsrate der Endstufe des Erwärmungsschritts in einem Bereich von $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ eingestellt wird und die Anstiegsraten der übrigen Stufen in einem Bereich von $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis $800^{\circ}\text{C}/\text{h}$ eingestellt werden. Das Temperaturprofil P11 in Fig. 1 zeigt, dass die Anstiegsrate der Endstufe (14) des Erwärmungsschritts $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ist und die Anstiegsraten der übrigen Stufen (1) bis (13) $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$ sind, gleich dem herkömmlichen Temperaturprofil P99.

[0053] Anschließend wird der Sinterkörper über eine gewisse Zeit bei der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T gehalten (Temperaturhalteschritt). Die Haltezeit ist nicht besonders eingeschränkt und kann für das ausgewählte Material (Art von Metalloxid des Sinterkörpers) passend eingestellt werden. Das Temperaturprofil P11 in Fig. 1 enthält eine Haltezeit von 3 Stunden.

[0054] Anschließend wird der Sinterkörper auf Raumtemperatur abgekühlt (Kühlungsschritt). Die Temperaturabnahmerate des Kühlungsschritts ist nicht besonders eingeschränkt und der Schritt kann entweder eine Luftkühlung oder spontane Kühlung sein. Es ist nicht notwendig, eine absichtlich langsame Rate wie im Erwärmungsschritt zu wählen. Vor allem sind eine übermäßige Abnahmerate und/oder eine übermäßige Druckrücknahme unerwünscht, da eine unbeabsichtigte Auswirkung auf den hergestellten Metalloxidsinterkörper ausgeübt wird, die zur Ursache von Rissen wird. Das Temperaturprofil P11 in Fig. 1 enthält eine Abnahmerate von $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$, gleich dem herkömmlichen Temperaturprofil P99.

[0055] Durch Ausführung der oben angeführten HIP-Behandlung gemäß dem oben Temperaturprofil P11 weist der Sinterkörper eine verbesserte Lichtdurchlässigkeit auf.

[0056] In Bezug auf das Temperaturprofil der HIP-Wärmebehandlung, da es ausreicht, dass die Anstiegsrate von zumindest der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T im Bereich von 10°C/h bis 60°C/h ist, können zum Beispiel die Anstiegsraten aller Stufen im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung 10°C bis 60°C/h sein. Das Temperaturprofil P12 in **Fig. 1** zeigt, dass die Anstiegsraten aller Stufen (1) bis (14) im Erwärmungsschritt gleich 60°C/h sind, während andere Schritte (Temperaturhalte- und Kühlungsschritte) dieselben sind wie im Temperaturprofil P11.

[0057] Das Temperaturprofil P21 in **Fig. 1** zeigt, dass die Anstiegsraten der Stufen (1) bis (13) im Erwärmungsschritt gleich 400°C/h sind und die Anstiegsrate der Endstufe (14) 30°C/h ist, während andere Schritte (Temperaturhalte- und Kühlungsschritte) dieselben sind wie in Temperaturprofil P11.

[0058] Das Temperaturprofil P22 in **Fig. 1** zeigt, dass die Anstiegsraten aller Stufen (1) bis (14) im Erwärmungsschritt gleich 30°C/h sind, während andere Schritte (Temperaturhalte- und Kühlungsschritte) dieselben sind wie in Temperaturprofil P11.

[0059] Im herkömmlichen Temperaturprofil P99 sind die Anstiegsraten aller Stufen (1) bis (14) im Erwärmungsschritt gleich 400°C/h, während andere Schritte (Temperaturhalte- und Kühlungsschritte) dieselben sind wie in Temperaturprofil P11

(Optisches Polieren)

[0060] Sobald im Herstellungsverfahren der Erfindung der Metalloxidsinterkörper die Abfolge von Schritten bis zum HIP-Behandlungsschritt durchlaufen ist, wird der Sinterkörper vorzugsweise einem optischen Polieren an seinen axial entgegengesetzten Endflächen in Bezug auf eine optische Nutzungsachse unterzogen. Die optische Oberfläche wird bei einer Genauigkeit von bis zu A/10 poliert, vorausgesetzt, die Messwellenlänge λ ist 633 nm. Vor allem, wird eine präzisere optische Messung möglich, wenn eine antireflektierende Beschichtung auf der optisch polierten Oberfläche abgeschieden wird.

[0061] Durch das Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers gemäß der Erfindung wird ein Metalloxidsinterkörper mit sehr hoher Lichtdurchlässigkeit bereitgestellt.

[0062] Bei der Durchführung der Erfindung kann der Sinterkörper nach Wunsch zu einer Vorrichtung zusammengebaut werden, die der beabsichtigten optischen Anwendung entspricht.

BEISPIELE

[0063] In der Folge sind Beispiele und Vergleichsbeispiele zur Veranschaulichung und nicht zur Einschränkung angeführt. Die durchschnittliche Partikelgröße von Pulver ist ein gewichtsgemittelter Wert, der durch das Laserlichtbrechungsverfahren bestimmt wird. In der HIP-Vorrichtung wurde die Temperatur des Carbonheizgeräts im Inneren des HIP-Ofens durch eine Platin-Rhodium-Thermosonde gemessen. Die Erwärmungs- und Kühlungsschritte wurden aufgrund der Annahme kontrolliert, dass die gemessene Temperatur die Temperatur eines Metalloxidsinterkörpers war.

[Beispiel 1]

[0064] Es wird ein Beispiel beschrieben, das Y_2O_3 -Pulver als Rohmaterialpulver verwendet.

[0065] Es wurde ein Y_2O_3 -Pulver mit einer Reinheit von zumindest 99,9 Gew-%, erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., vorgelegt, dem 0,5 Gew-% ZrO_2 -Pulver, erhältlich von Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. zugegeben wurden. Ferner wurden ein organisches Dispergiermittel und organisches Bindemittel den Pulvern zugegeben, die in Ethanol in einer Zirkoniumoxidkugelmühle dispergiert und gemischt wurden. Die Mahlzeit betrug 24 Stunden. Eine anschließende Sprühtrocknung ergab ein granulares Rohmaterial (Ausgangsmaterial) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20 μm .

[0066] Anschließend wurde eine Form mit einem Durchmesser von 10 mm mit dem Ausgangsmaterial gefüllt. Unter Verwendung einer einachsigen Pressformungsmaschine wurde das Material zu einer Stange mit einer Länge von 20 mm vorgeformt, die unter einem Druck von 198 MPa hydrostatisch zu einem CIP-

Presskörper vorgepresst wurde. Der CIP-Presskörper wurde in einen Muffelofen eingebracht, wo er in Luft 3 Stunden bei 800°C zum Ausbrennen des Bindemittels wärmebehandelt wurde.

[0067] Anschließend wurde der ausgebrannte Presskörper in einen Vakuumwärmungs-Ofen eingebracht, wo er bei einer Anstiegsrate von 100°C/h bis zu einer Temperatur von 1500-1700°C erwärmt, 3 Stunden bei der Temperatur gehalten und bei einer Abnahmerate von 600°C/h gekühlt wurde, wodurch ein Sinterkörper erhalten wurde. In dem Schritt wurden die Sintertemperatur und Haltezeit so eingestellt, dass die Sinterprobe eine relative Dichte von 96% haben sollte.

[0068] Der Sinterkörper wurde dann einer HIP-Wärmebehandlung bei einer Temperatur T von 1500-1800°C und einem Druck von 190 MPa unter Verwendung von Ar-Gas als Druckmedium über eine Haltezeit von 3 Stunden unterzogen. In diesem Beispiel wurde die Wärmebehandlung ausgeführt, während die Temperaturanstiegsrate auf neun Ebenen eingestellt war, wie in Tabelle 1 dargestellt, und die Abnahmerate bei 400°C/h festgesetzt war. Eine Vergleichsprobe wurde unter Bedingungen gemäß dem Temperaturprofil P99 in **Fig. 1** hergestellt.

[0069] Die HIP-behandelten Proben wurden auf eine Länge von 14 mm geschliffen und poliert. Die entgegengesetzten optischen Endflächen jeder Probe wurden einem abschließenden optischen Polieren auf eine optische Oberflächengenauigkeit von $\lambda/8$ bei einer Messwellenlänge $\lambda = 633$ nm unterzogen. Die Probe wurde ferner mit einer antireflektierenden Beschichtung beschichtet, die für eine zentrale Wellenlänge von 1064 nm ausgelegt war, bevor ein Durchlässigkeitsgrad bei einer Wellenlänge 1064 nm gemessen wurde, aus dem ein Durchlässigkeitsverlust der sichtbaren Region pro Einheitslänge des Sinterkörpers berechnet wurde. Der Blasenzustand im Inneren jeder optischen Oberfläche wurde unter einem Elektronenmikroskop (SEM) beobachtet.

[0070] Ferner wurden die Proben der Beispiele 1-1 und 1-5, der Vergleichsbeispiele 1-7 und 1-9 und des Vergleichsbeispiels 1 an ihrer optischen Oberfläche einer Spiegelätzbehandlung mit Salzsäure bei konstanter Temperatur unterzogen, bis die Sinterkorngrenze definitiv sichtbar war. Die Probe wurde unter SEM betrachtet und die Sinterkorngröße wurde gemessen. Ein Durchschnitt von 400 Körnern ist als durchschnittliche Sinterkorngröße angegeben.

[0071] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

[Tabelle 1]

| | | Art des Sinterkörpers: Y_2O_3 HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = 1500-1800°C | | | | | |
|----------------------|----------------------|---|---|---|--|---|----------------------------------|
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit* 1 (%) (Länge 14 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (μm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate (°C/h) | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 1 | Gesamtbereich | 400 | 90-95 | 0,36-0,71 | viele Streifen koaleszierender Blasen | 9 | P99 |
| Beispiel 1-1 | Gesamtbereich | 60 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | 5 | P11 |
| Beispiel 1-2 | RT*2 bis T/2 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | T/2 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 1-3 | RT bis 9T/10 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | 9T/10 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 1-4 | RT bis 13T/14 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | P12 |
| | 13T/14 bis T | 60 | | | | | |

| | | Art des Sinterkörpers: Y_2O_3 HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = 1500-1800°C | | | | | |
|------------------------|----------------------|---|---|---|--|--|----------------------------------|
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit* 1 (%) (Länge 14 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (µm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate (°C/h) | | | | | |
| Beispiel 1-5 | Gesamtbereich | 30 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | 3 | P21 |
| Beispiel 1-6 | RT bis 13T/14 | 400 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | - | P22 |
| | 13T/14 bis T | 30 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 1-7 | Gesamtbereich | 150 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | 5 | - |
| Vergleichsbeispiel 1-8 | RT bis 13T/14 | 400 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | - | - |
| | 13T/14 bis T | 150 | | | | | |
| | RT bis 13T/14 | 400 | 92-97 | 0,21-0,57 | viele Klumpen koaleszierter | 8 | - |
| Vergleichsbeispiel 1-0 | 13T/14 bis T | 180 | 1 | | Blasen | | |

*1 Durchlässigkeitsgrad bei Wellenlänge 1064 nm
*2 RT = Raumtemperatur (25°C)

[Beispiel 2]

[0072] Es wird ein Beispiel beschrieben, in dem Lu_2O_3 -Pulver als Rohmaterialpulver verwendet wird.

[0073] Ein ausgebrannter CIP-Presskörper wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, außer dass Lu_2O_3 -Pulver mit einer Reinheit von zumindest 99,9 Gew-%, erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., verwendet wurde.

[0074] Anschließend wurde der ausgebrannte Presskörper in einen Vakuum erwärmungsofen eingebracht, wo er bei einer Anstiegsrate von 100°C/h auf eine Temperatur von 1600-1800°C erwärmt, 3 Stunden bei der Temperatur gehalten und bei einer Abnahmerate von 600°C/h gekühlt wurde, wodurch ein Sinterkörper erhalten wurde. In dem Schritt wurden die Sintertemperatur und Haltezeit so eingestellt, dass die gesinterte Probe eine relative Dichte von 96% haben sollte.

[0075] Der Sinterkörper wurde dann einer HIP-Wärmebehandlung bei einer Temperatur T von 1600-1850°C und einem Druck von 190 MPa unter Verwendung von Ar-Gas als Druckmedium, mit einer Haltezeit von 3 Stunden unterzogen. In diesem Beispiel wurde die Wärmebehandlung ausgeführt, während die Temperaturanstiegsrate in neun Ebenen eingestellt war, wie in Tabelle 2 dargestellt, und die Abnahmerate war bei 400°C/h festgesetzt. Eine Vergleichsprobe wurde unter den Bedingungen gemäß dem Temperaturprofil P99 in Fig. 1 hergestellt.

[0076] Die derart erhaltenen, HIP-behandelten Proben wurden auf eine Länge von 14 mm geschliffen und poliert. Die entgegengesetzten optischen Endflächen jeder Probe wurden einem abschließenden optischen Polieren auf eine optische Oberflächengenauigkeit von $\lambda/8$ bei einer Messwellenlänge $\lambda = 633$ nm unterzogen. Die Probe wurde ferner mit einer antireflektierenden Beschichtung beschichtet, die für eine zentrale Wellenlänge von 1064 nm ausgelegt war, bevor ein Durchlässigkeitsgrad bei einer Wellenlänge 1064 nm gemessen wurde, aus welchem ein Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit Sinterkörper berechnet wurde. Der Blasenstatus in jeder optischen Oberfläche wurde unter einem Elektronenmikroskop (SEM) beobachtet.

[0077] Ferner wurden die Proben von Beispielen 2-1 und 2-5, Vergleichsbeispielen 2-7 und 2-9 und Vergleichsbeispiel 2 an ihrer optischen Oberfläche einer Spiegelätzbehandlung mit Salzsäure bei konstanter Temperatur unterzogen, bis die Sinterkorngrenze definitiv sichtbar war. Die Probe wurde unter SEM betrachtet und die Sinterkorngröße wurde gemessen. Ein Durchschnitt von 400 Körnern ist als durchschnittliche Sinterkorngröße angegeben.

[0078] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

[Tabelle 2]

| | | Art des Sinterkörpers: Lu ₂ O ₃ HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = 1600-1850°C | | | | | |
|------------------------|--------------------------|---|---|---|--|--|-------------------------------------|
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit* ¹ (%) (Länge 14 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (µm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate (°C/h) | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 2 | Gesamtbereich | 400 | 90-95 | 0,36-0,71 | viele Streifen koaleszierender Blasen | 8 | P99 |
| Beispiel 2-1 | Gesamtbereich | 60 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | 4 | P11 |
| Beispiel 2-2 | RT* ² bis T/2 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | T/2 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 2-3 | RT bis 9T/10 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | 9T/10 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 2-4 | RT bis 13T/14 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | P12 |
| | 13T/14 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 2-5 | Gesamtbereich | 30 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | 2-3 | P21 |
| Beispiel 2-6 | RT bis 13T/14 | 400 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | - | P22 |
| | 13T/14 bis T | 30 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 2-7 | Gesamtbereich | 150 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | 4 | - |
| Vergleichsbeispiel 2-8 | RT bis 13T/14 | 400 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | - | - |
| | 13T/14 bis T | 150 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 2-9 | RT bis 13T/14 | 400 | 92-96 | 0,29-0,57 | viele Klumpen koaleszierter Blasen | 7 | - |
| | 13T/14 bis T | 180 | | | | | |

*1 Durchlässigkeitsgrad bei Wellenlänge 1064 nm
*2 RT = Raumtemperatur (25°C)

[Beispiel 3]

[0079] Es wird ein Beispiel beschrieben, in dem Sc₂O₃-Pulver als Rohmaterialpulver verwendet wird.

[0080] Ein ausgebrannter CIP-Presskörper wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, außer dass Sc_2O_3 -Pulver mit einer Reinheit von zumindest 99,9 Gew.-%, erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., verwendet wurde.

[0081] Anschließend wurde der ausgebrannte Presskörper in einen Vakuumwärmungssofen eingebracht, wo er bei einer Anstiegsrate von $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf eine Temperatur von $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ erwärmt, 3 Stunden bei der Temperatur gehalten, und bei einer Abnahmerate von $600^\circ\text{C}/\text{h}$ gekühlt wurde, wodurch ein Sinterkörper erhalten wurde. In dem Schritt wurden die Sintertemperatur und Haltezeit so eingestellt, dass die gesinterte Probe eine relative Dichte von 96% haben sollte.

[0082] Der Sinterkörper wurde dann einer HIP-Wärmebehandlung bei einer Temperatur T von $1600\text{-}1850^\circ\text{C}$ und einem Druck von 190 MPa unter Verwendung von Ar-Gas als Druckmedium, mit einer Haltezeit von 3 Stunden unterzogen. In diesem Beispiel wurde die Wärmebehandlung ausgeführt, während die Temperaturanstiegsrate in neun Ebenen eingestellt war, wie in Tabelle 3 dargestellt, und die Abnahmerate war bei $400^\circ\text{C}/\text{h}$ festgesetzt. Eine Vergleichsprobe wurde unter den Bedingungen gemäß dem Temperaturprofil P99 in Fig. 1 hergestellt.

[0083] Die derart erhaltenen, HIP-behandelten Proben wurden auf eine Länge von 14 mm geschliffen und poliert. Die entgegengesetzten optischen Endflächen jeder Probe wurden einem abschließenden optischen Polieren auf eine optische Oberflächengenauigkeit von $\lambda/8$ bei einer Messwellenlänge $\lambda = 633\text{ nm}$ unterzogen. Die Probe wurde ferner mit einer antireflektierenden Beschichtung beschichtet, die für eine zentrale Wellenlänge von 1064 nm ausgelegt war, bevor ein Durchlässigkeitsgrad bei einer Wellenlänge 1064 nm gemessen wurde, aus welchem ein Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit Sinterkörper berechnet wurde. Der Blasenzustand in jeder optischen Oberfläche wurde unter einem Elektronenmikroskop (SEM) beobachtet.

[0084] Ferner wurden die Proben von Beispielen 3-1 und 3-5, Vergleichsbeispielen 3-7 und 3-9 und Vergleichsbeispiel 3 auf ihrer optischen Oberfläche eine Spiegelätzbehandlung mit Salzsäure bei konstanter Temperatur unterzogen, bis die Sinterkorngrenze definitiv sichtbar war. Die Probe wurde unter SEM betrachtet und die Sinterkorngröße wurde gemessen. Ein Durchschnitt von 400 Körnern ist als durchschnittliche Sinterkorngröße angegeben.

[0085] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

[Tabelle 3]

| Art des Sinterkörpers: Sc_2O_3 | | | | | | | |
|---|----------------------|--|--|---|--|---|----------------------------------|
| HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = $1600\text{-}1850^\circ\text{C}$ | | | | | | | |
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit*111 (%) (Länge 14 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (μm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate ($^\circ\text{C}/\text{h}$) | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 3 | Gesamtbereich | 400 | 90-95 | 0,36-0,71 | viele Streifen koaleszierender Blasen | 8 | P99 |
| Beispiel 3-1 | Gesamtbereich | 60 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | 4 | P11 |
| Beispiel 3-2 | RT*2 bis T/2 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | T/2 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 3-3 | RT bis 9T/10 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | - |
| | 9T/10 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 3-4 | RT bis 13T/14 | 400 | 96-98 | 0,14-0,29 | wenige Blasen | - | P12 |
| | 13T/14 bis T | 60 | | | | | |

| Art des Sinterkörpers: Sc_2O_3 | | | | | | | |
|--|----------------------|---------------------|--|---|--|--|----------------------------------|
| HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = 1600-1850°C | | | | | | | |
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit*111 (%) (Länge 14 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (µm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate (°C/h) | | | | | |
| Beispiel 3-5 | Gesamtbereich | 30 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | 2-3 | P21 |
| Beispiel 3-6 | RT bis 13T/14 | 400 | 98-99 | 0,07-0,14 | im Wesentlichen keine Blasen | - | P22 |
| | 13T/14 bis T | 30 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 3-7 | Gesamtbereich | 150 | 95-97 | 0,21-0,36 | wenige Blasen | 5 | - |
| Vergleichsbeispiel 3-8 | RT bis 13T/14 | 400 | 95-97 | 0,21-0,36 | wenige Blasen | - | - |
| | 13T/14 bis T | 150 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 3-9 | RT bis 13T/14 | 400 | 92-96 | 0,29-0,57 | viele Klumpen koaleszierter Blasen | 7 | - |
| | 13T/14 bis T | 180 | | | | | |

*1 Durchlässigkeitsgrad bei Wellenlänge 1064 nm

*2 RT = Raumtemperatur (25°C)

[0086] Wie aus den Ergebnissen von Tabellen 1 bis 3 erkennbar ist, ist unabhängig von der Art von Ausgangsmaterial, das heißt, für sowohl für Y_2O_3 -Pulver, Lu_2O_3 -Pulver wie auch Sc_2O_3 -Pulver, wenn die Anstiegsrate der Endstufe (14) im Temperaturbereich S bei 60°C/h eingestellt ist, wie in Beispielen 1-1 bis 1-4, 2-1 bis 2-4 und 3-1 bis 3-4, der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit verglichen mit Vergleichsbeispielen 1 bis 3 entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 2/5 verringert (oder verbessert). Auch wenn die Anstiegsrate der Endstufe (14) im Temperaturbereich S auf 30°C/h verringert ist, wie in Beispielen 1-5, 1-6, 2-5, 2-6, 3-5 und 3-6, ist der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit im Vergleich zu Vergleichsbeispielen 1 bis 3, entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., die Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 1/5 signifikant verringert (oder verbessert). Es wird ferner gezeigt, dass, wenn die Anstiegsrate der Endstufe (14) im Temperaturbereich S auf 150°C/h verringert ist, wie in Vergleichsbeispielen 1-7, 1-8, 2-7, 2-8, 3-7 und 3-8, der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit im Vergleich zu Vergleichsbeispielen 1 bis 3, entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., die Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 1/2 verringert (oder verbessert) ist.

[0087] Für jene Metalloxidsinterkörper, in welchen der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit verbessert ist, wie in Beispielen 1-1 bis 1-6 und Vergleichsbeispielen 1-7 und 1-8, Beispielen 2-1 bis 2-6 und Vergleichsbeispielen 2-7 und 2-8, und Beispielen 3-1 bis 3-6 sowie Vergleichsbeispielen 3-7 und 3-8, ist die Menge an Restblasen innerhalb der optischen Oberfläche dramatisch verringert.

[0088] Aus den obenstehenden Ergebnissen ist erkennbar, dass, wenn die Anstiegsrate der Endstufe im Temperaturbereich S des HIP-Behandlungsschritts auf 150°C/h oder weniger, insbesondere 60°C/h oder weniger, verringert ist, lichtdurchlässige Oxidsinterkörper erhalten werden, die einen signifikant verringerte Menge an Restblasen im Metalloxidsinterkörper, einen extrem geringen Durchlässigkeitsverlust und eine volle Klarheit, im Vergleich zur HIP-Behandlung bei der herkömmlichen Anstiegsrate aufweisen. Die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele 1-9, 2-9 und 3-9 zeigen, dass die obere Grenze der Anstiegsrate, unter welcher eine Wirkung zur Verbesserung des Durchlässigkeitsverlustes pro Längeneinheit aufzutreten beginnt, 180°C/h ist.

[0089] Es ist auch erkennbar, dass das Kornwachstum während des HIP-Behandlungsschritts bei der herkömmlichen Anstiegsrate von 400°C/h gefördert wird, während das Kornwachstum während des HIP-Behandlungsschritts unterdrückt ist, bei dem die Anstiegsrate der Endstufe im Temperaturbereich S auf 150°C/h oder weniger verringert ist. Die Ergebnisse von Vergleichsbeispielen 1-9, 2-9 und 3-9 zeigen, dass die obere Grenze der Anstiegsrate, unter welcher eine Wirkung zur Unterdrückung des Kornwachstums aufzutreten beginnt, 180°C/h ist.

[0090] Aus den obengenannten Ergebnissen ist erkennbar, dass, wenn die Anstiegsrate des Erwärmungsschritts während der HIP-Behandlung unter einer ausreichenden Bedingung gewählt ist, um das Wachstum gesinterter Körner zu unterdrücken, ein voll klarer lichtdurchlässiger Oxidsinterkörper erhalten wird, in dem die Menge an Blasen, die im Metalloxidsinterkörper verbleiben, signifikant durch ein gewisses Ursache-Wirkungs-Verhältnis verringert ist und der Durchlässigkeitsverlust minimiert ist. Es ist offensichtlich, dass die ausreichende Bedingung zur Unterdrückung des Wachstums der gesinterter Körper erreichbar ist, wenn die Anstiegsrate zumindest der Endstufe im Temperaturbereich S auf eine Rate von 180°C/h oder weniger verringert ist, die deutlich geringer als die herkömmliche Anstiegsrate ist.

[Beispiel 4]

[0091] Anschließend wird eine Terbiumbase-Sesquioxid-Faradaysche Zelle, die durch Sintern eines Gemisches aus Tb₄O₇-Pulver und Y₂O₃-Pulver erhalten wird, als ein beispielhafter Metalloxidsinterkörper mit einer optischen Funktion beschrieben.

[0092] Tb₄O₇-Pulver und Y₂O₃-Pulver, beide mit einer Reinheit von zumindest 99,9 Gew-% und erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., wurden vorgelegt. Diese Rohmaterialpulver wurden in einem Volumenverhältnis 1:1 gemischt, dann wurden 0,5 Gew-% ZrO₂-Pulver, erhältlich von Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., zugegeben. Ferner wurden ein organisches Dispergiermittel und organisches Bindemittel den Pulvern zugegeben, die in Ethanol in einer Zirkoniumoxidkugelmühle dispergiert und gemischt wurden. Die Mahlzeit betrug 24 Stunden. Eine anschließende Sprühtrocknung ergab ein granulares Rohmaterial (Ausgangsmaterial) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20 µm.

[0093] Anschließend wurde eine Form mit einem Durchmesser von 10 mm mit dem Ausgangsmaterial gefüllt. Das Material wurde mit einer einachsigen Pressformungsmaschine zu einer Stange mit einer Länge von 20 mm vorgeformt, die unter einem Druck von 198 MPa hydrostatisch zu einem CIP-Presskörper gepresst wurde. Der CIP-Presskörper wurde in einen Muffelofen eingebracht, wo er in Luft 3 Stunden bei 800°C für ein Ausbrennen des Bindemittels wärmebehandelt wurde.

[0094] Anschließend wurde der ausgebrannte Presskörper in einen Vakuum erwärmungssofen eingebracht, wo er bei einer Anstiegsrate von 100°C/h auf eine Temperatur von 1500-1700°C erwärmt, 3 Stunden bei der Temperatur gehalten und bei einer Abnahmerate von 600°C/h gekühlt wurde, wodurch ein Sinterkörper erhalten wurde. In dem Schritt wurden die Sintertemperatur und Haltezeit so eingestellt, dass die gesinterte Probe eine relative Dichte von 96% haben sollte.

[0095] Der Sinterkörper wurde dann einer HIP-Wärmebehandlung bei einer Temperatur T von 1500-1800°C und einem Druck von 190 MPa unter Verwendung von Ar-Gas als Druckmedium, mit einer Haltezeit von 3 Stunden unterzogen. In diesem Beispiel wurde die Wärmebehandlung ausgeführt, während die Temperaturanstiegsrate in neun Ebenen eingestellt war, wie in Tabelle 4 dargestellt, und die Abnahmerate war bei 400°C/h festgesetzt. Eine Vergleichsprobe wurde unter den Bedingungen gemäß dem Temperaturprofil P99 in Fig. 1 hergestellt.

[0096] Die HIP-behandelten Proben wurden auf eine Länge von 10 mm geschliffen und poliert. Die entgegengesetzten optischen Endflächen jeder Probe wurden einem abschließenden optischen Polieren auf eine optische Oberflächengenauigkeit von λ/8 bei einer Messwellenlänge λ = 633 nm unterzogen. Die Probe wurde ferner mit einer antireflektierenden Beschichtung beschichtet, die für eine zentrale Wellenlänge von 1064 nm ausgelegt war, bevor ein Durchlässigkeitsgrad bei einer Wellenlänge 1064 nm gemessen wurde, aus welchem ein Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit Sinterkörper berechnet wurde. Der Blasenzustand in jeder optischen Oberfläche wurde unter einem Elektronenmikroskop (SEM) beobachtet.

[0097] Ferner wurden die Proben von Beispielen 4-1 und 4-5, Vergleichsbeispielen 4-7 und 4-9 und Vergleichsbeispiel 4 an ihrer optischen Oberfläche einer Spiegelätzbehandlung mit Salzsäure bei konstanter Temperatur unterzogen, bis die Sinterkorngrenze definitiv sichtbar war. Die Probe wurde unter SEM betrach-

tet und die Sinterkorngröße wurde gemessen. Ein Durchschnitt von 400 Körnern ist als durchschnittliche Sinterkorngröße angegeben.

[0098] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

[Tabelle 4]

| Art des Sinterkörpers: Tb ₁ Y ₁ O ₃ | | | | | | | |
|--|----------------------|---------------------|---|---|--|--|----------------------------------|
| HIP-Wärmebehandlungstemperatur T = 1500-1800°C | | | | | | | |
| | HIP-Erwärmungsmuster | | Durchlässigkeit* 1 (%) (Länge 10 mm) | Berechneter Verlust an Durchlässigkeit (%/mm) | Optische Innenfläche (Blasenbeobachtung) | Durchschnittliche Sinterkorngröße (µm) | Bemerkungen HIP-Temperaturprofil |
| | Temperaturstufen | Anstiegsrate (°C/h) | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 4 | Gesamtbereich | 400 | 91-96 | 0,4-0,9 | viele Streifen koaleszierender Blasen | 9 | P99 |
| Beispiel 4-1 | Gesamtbereich | 60 | 96-98 | 0,2-0,4 | wenige Blasen | 5 | P11 |
| Beispiel 4-2 | RT*2 bis T/2 | 400 | 96-98 | 0,2-0,4 | wenige Blasen | - | |
| | T/2 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 4-3 | RT bis 9T/10 | 400 | 96-98 | 0,2-0,4 | wenige Blasen | - | - |
| | 9T/10 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 4-4 | RT bis 13T/14 | 400 | 96-98 | 0,2-0,4 | wenige Blasen | - | P12 |
| | 13T/14 bis T | 60 | | | | | |
| Beispiel 4-5 | Gesamtbereich | 30 | 98.5-99.5 | 0,05-0,15 | im Wesentlichen keine Blasen | 3 | P21 |
| Beispiel 4-6 | RT bis 13T/14 | 400 | 98.5-99.5 | 0,05-0,15 | im Wesentlichen keine Blasen | - | P22 |
| | 13T/14 bis T | 30 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 4-7 | Gesamtbereich | 150 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | 4 | - |
| Vergleichsbeispiel 4-8 | RT bis 13T/14 | 400 | 95-98 | 0,14-0,36 | wenige Blasen | - | - |
| | 13T/14 bis T | 150 | | | | | |
| Vergleichsbeispiel 4-9 | RT bis 13T/14 | 400 | 92-96 | 0,29-0,57 | viele Klumpen koaleszierter Blasen | 8 | - |
| | 13T/14 bis T | 180 | | | | | |

*1 Durchlässigkeitsgrad bei Wellenlänge 1064 nm
*2 RT = Raumtemperatur (25°C)

[0099] Wie oben beschrieben, wie in Beispielen 1 bis 3, wenn die Anstiegsrate zumindest der Endstufe (14) im Temperaturbereich S bei 60°C/h wie in Beispielen 4-1 bis 4-4 eingestellt ist, ist der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 4 entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., die Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 10/22 verringert (oder verbessert). Wenn die Anstiegsrate der Endstufe (14) im Temperaturbereich S auf 30°C/h verringert ist, wie in Beispielen 4-5 und 4-6, ist ebenso der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 4 entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., die Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 1/6 signifikant verringert (oder verbessert). Es wird ferner gezeigt, dass, wenn die Anstiegsrate der Endstufe (14) im Temperaturbereich S auf 150°C/h verringert ist, wie in Vergleichsbeispielen 4-7 und 4-8, der Durchlässig-

keitsverlust pro Längeneinheit im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 4, entsprechend der herkömmlichen Anstiegsrate (400°C/h, d.h., die Anstiegsrate ist nicht verlangsamt) auf etwa 1/2 verringert (oder verbessert) ist. Für jene Metalloxidsinterkörper, in welchen der Durchlässigkeitsverlust pro Längeneinheit verbessert ist, wie in Beispielen 4-1 bis 4-6 und Vergleichsbeispielen 4-7 und 4-8, ist die Menge an Restblasen innerhalb der optische Oberfläche drastisch verringert. Die Ergebnisse von Vergleichsbeispiel 4-9 zeigen, dass die obere Grenze einer Anstiegsrate, unter welcher die Wirkung einer Verbesserung des Durchlässigkeitsverlusts pro Längeneinheit zu erscheinen beginnt, 180°C/h ist.

[0100] Es auch erkennbar, dass, wie in den Beispielen 1 bis 3, das Kornwachstum während des HIP-Behandlungsschritts bei der herkömmlichen Anstiegsrate von 400°C/h gefördert wird, während ein Kornwachstum während des HIP-Behandlungsschritts unterdrückt wird, in dem die Anstiegsrate der Endstufe im Temperaturbereich S auf 150°C/h oder weniger verringert ist. Die Ergebnisse von Vergleichsbeispiel 4-9 zeigen, dass die obere Grenze der Anstiegsrate, unter welcher eine Wirkung zur Unterdrückung des Kornwachstums aufzutreten beginnt, 180°C/h ist.

[0101] Aus den obengenannten Ergebnissen ist erkennbar, dass auch im Fall einer Terbiumbase-Sesquioxid-Faradayschen Zelle, wenn die Anstiegsrate des Erwärmungsschritts während der HIP-Behandlung mit einer ausreichenden Bedingung zur Unterdrückung des Wachstums gesinterter Körner gewählt wird, ein voll klarer Terbiumbase-Sesquioxid-Faradayscher Sinterkörper erhalten wird, in dem die Menge an Blasen, die im Metalloxidsinterkörper verbleiben, signifikant durch ein gewisses Ursache-Wirkungs-Verhältnis verringert ist und der Durchlässigkeitsverlust minimiert ist. Es ist offensichtlich, dass die ausreichende Bedingung zur Unterdrückung des Wachstums der gesinterter Körper erreichbar ist, wenn die Anstiegsrate zumindest der Endstufe im Temperaturbereich S auf eine Rate von 180°C/h oder weniger verringert ist, die deutlich geringer als die herkömmliche Anstiegsrate ist.

[0102] Schließlich wurde jeder der derart erhaltenen Sinterkörper von Beispielen 4-1 bis 4-6 und von Vergleichsbeispielen 4-7 bis 4-9 als Terbiumbase-Sesquioxid-Faradaysche Zelle konstruiert, deren Umfang mit einem SmCo-Magnet ausreichender Größe bedeckt war, um eine Magnetisierung zu sättigen. Diese optische Funktionseinheit wurde auf eine optische Achse zwischen einem Polarisator und einem Analysegerät gestellt. Anschließend wurde Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm sowohl aus einer Vorwärts- wie auch Rückwärtsrichtung ausgerichtet, um eine Faradaysche Drehwirkung zu bestätigen. Als Ergebnis zeigten alle Zellen einen Durchlässigkeitsverlust von weniger als 0,1 dB in der Vorwärtsrichtung und ein Extinktionsverhältnis von zumindest 40 dB in der Rückwärtsrichtung.

[0103] Es wird gezeigt, dass, wenn das Herstellungsverfahren der Erfindung bei einem Metalloxidsinterkörper mit optischer Funktion angewendet wird, ein voll klarer Oxidsinterkörper mit einem minimierten Durchlässigkeitsverlust erhalten wird.

BEZUGSZEICHENLISTE

| | |
|-----------------------|-------------------|
| P11 P12, P21 P22, P99 | Temperaturprofil |
| S | Temperaturbereich |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lichtdurchlässigen Metalloxidsinterkörpers durch Unterziehen eines Sinterkörpers, der aus Metalloxid besteht, einer heißen isostatischen Press- (HIP) Behandlung bei einer HIP-Wärmebehandlungstemperatur T, die in einem Bereich von 1000 bis 2000°C eingestellt ist, zur Bildung eines lichtdurchlässigen Sinterkörpers, wobei der Sinterkörper unter Verwendung eines partikelförmigen Oxids von zumindest einem Metallelement, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, Lanthaniden, Ti, Zr, Ga, Si, Ge, Pb, und Bi, hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die HIP-Behandlung den Schritt des Erwärmens bei einer Anstiegsrate über einem Temperaturbereich S von Raumtemperatur bis zur HIP-Wärmebehandlungstemperatur T enthält, wobei der Temperaturbereich S in mehrere Stufen unterteilt ist, die Anstiegsrate in jeder Teilstufe kontrolliert wird und die Anstiegsrate zumindest in der Endstufe einschließlich der HIP-Wärmebehandlungstemperatur T 10°C/h bis 60°C/h ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1 wobei der Temperaturbereich S des Erwärmungsschritts gleichmäßig in 2 bis 20 Stufen unterteilt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung die Endstufe bei einer Anstiegsrate von 10°C/h bis 60°C/h durchgeführt wird und die übrigen Stufen bei einer Anstiegsrate von 200°C/h bis 800°C/h durchgeführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Erwärmungsschritt der HIP-Behandlung alle Stufen bei einer Anstiegsrate von 10°C/h bis 60°C/h durchgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Sinterkörper ein Sesquioxidsinterkörper vom M_2O_3 -Typ ist, wobei M ein oder mehrere Seltenerdelement(e) ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Sc, und Lanthanidserienelementen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend ein Pressformen der Metalloxidpartikel zu einem Körper vorgegebener Form, Sintern des pressgeformten Körpers und Unterziehen des Sinterkörpers der HIP-Behandlung.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Sintern des pressgeformten Körpers im Vakuum durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das partikelförmige Oxid eine Partikelgrößenverteilung hat, bei der ein Partikeldurchmesser ($D_{2,5}$), entsprechend einer Ansammlung von 2,5% von der Minimalseite, in einen Bereich von 180 nm bis 2000 nm fällt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

FIG.1

