



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 885**

51 Int. Cl.:
C04B 35/50 (2006.01)
H01J 61/30 (2006.01)
H01S 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04788244 .4**
96 Fecha de presentación : **28.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1775273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **Producto de sinterización de óxido de lutecio transmisor de luz y procedimiento para producir el mismo.**

30 Prioridad: **02.07.2004 JP 2004-196400**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.03.2011

73 Titular/es: **KONOSHIMA CHEMICAL Co., Ltd.**
1-1, Koraibashi 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0043, JP

72 Inventor/es: **Hosokawa, Shunsuke;**
Yagi, Hideki y
Yanagitani, Takagimi

74 Agente: **Ruo Null, Alessandro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

CAMPO TÉCNICO

[0001] Esta invención se refiere a un producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio expresado mediante la fórmula general Lu_2O_3 , y a un método para preparar el mismo. La presente invención puede usarse favorablemente como una ventana de transmisión de haz infrarrojo, una envuelta de lámpara de descarga, una pieza óptica, un centelleador o un oscilador láser, por ejemplo.

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] El óxido de lutecio, expresado por Lu_2O_3 (denominado a continuación en el presente documento lutecia) tiene una estructura cristalina cúbica y no tiene birrefringencia. Esto significa que es posible obtener un producto sinterizado con excelente translucidez eliminando completamente la segregación provocada por poros o impurezas. La lutecia tiene un punto de fusión de más de 2490°C , y se sabe que es un material con excelente resistencia al calor. Además, debido a su alta conductividad térmica, resulta prometedor como material huésped láser en estado sólido, y su transmisividad teórica es de aproximadamente el 82%. Sin embargo, la lutecia es mucho más cara que otros óxidos de tierras raras, y por consiguiente no se ha realizado casi ninguna investigación sobre métodos para producir cristales individuales de la misma. Además, debido a su punto de fusión extremadamente alto, es difícil sintetizar grandes cristales con excelentes propiedades ópticas con la tecnología de síntesis de cristales individuales existente.

[0003] Mientras tanto, las cerámicas (sustancias policristalinas) pueden sintetizarse a temperaturas relativamente bajas por debajo del punto de fusión, de modo que desde hace ya algún tiempo se ha realizado una investigación considerable sobre el óxido de itrio (itria) y otros óxidos de tierras raras con un alto punto de fusión, en un esfuerzo por aplicar estos materiales a materiales de ventana de infrarrojos a alta temperatura, envueltas de lámpara de descarga, componentes resistentes a la corrosión, etcétera. Con respecto a la sinterización de óxidos de tierras raras translúcidos, policristalinos, los inventores han propuesto un método en el que se añade aluminio como adyuvante de sinterización en una cantidad de 5 a 100 ppm en masa a un óxido de tierra rara (solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público 2003-89578). No obstante, los inventores han descubierto que no es fácil controlar la adición de aluminio con este método porque el aluminio se añade en una cantidad muy pequeña, y en algunos casos no puede lograrse la oscilación láser, por ejemplo, entre otros problemas.

[0004] Además, describamos el polvo de material de partida para un óxido de tierra rara. Los oxalatos en forma de sales madre son el polvo de material de partida usado con mayor frecuencia para óxidos de tierras raras. Los polvos de material de partida obtenidos mediante calcinación de estos oxalatos están compuestos por partículas secundarias sumamente agregadas y sus distribuciones de tamaño de partícula no son uniformes. Por consiguiente, no puede lograrse de manera suficiente el empaquetamiento mediante moldeo, y no es fácil producir cuerpos de alta densidad. Para mejorar este punto, en los últimos años se han dado a conocer métodos para preparar cuerpos transparentes mediante sinterización a baja temperatura y usando polvos de material de partida fácilmente sinterizables (véanse, por ejemplo, las solicitudes de patente japonesa abierta a consulta por el público H9-315865 y H11-278933). Con estos métodos, se usan polvos cuyas distribuciones de tamaño de partícula son relativamente uniformes y que experimentan poca agregación, que se obtienen usando carbonatos como sales madre porque pueden hornearse a bajas temperaturas, y después calcinando los mismos, como material de partida inicial. Sin embargo, es esencial eliminar concienzudamente los poros durante la sinterización para aumentar la transmisividad de un producto sinterizado, y la mayor transmisividad óptica lineal que puede obtenerse sólo con mejoras del polvo de material de partida de un óxido de tierra rara es de aproximadamente el 70%. Se necesita un adyuvante de sinterización para obtener una transmisividad superior.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

[0005] Un objeto de la presente invención es proporcionar un producto sinterizado de óxido de lutecio que muestra una buena translucidez desde la región visible hasta la región infrarroja usando una técnica industrialmente práctica, y un método para preparar este producto sinterizado.

[0006] Con el producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio de la presente invención, el contenido en itrio es de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa, y la transmisividad óptica lineal a un espesor de 1 mm a lo largo de una región de longitud de onda de desde 500 nm hasta $6,5\ \mu\text{m}$ es de al menos el 80%. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio del producto

sinterizado es de al menos 0,7 μm y no más de 20 μm . Además, preferiblemente, la transmisividad óptica lineal a un espesor de 1 mm a lo largo de una región de longitud de onda de desde 400 nm hasta 500 nm es de al menos el 70%.

[0007] Con el método de la presente invención para preparar un producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio, se usa un polvo de material de partida de óxido de lutecio con un valor de BET de al menos 2,0 m^2/g y no más de 15,0 m^2/g , un porcentaje en masa de partículas agregadas de 5 μm o más de no más del 10%, y una pureza de al menos el 99,9%, para producir un artículo moldeado con una densidad de al menos el 58% y un contenido en itrio de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa, y, si se desea, se elimina el aglutinante de este artículo moldeado mediante tratamiento térmico, tras lo cual se sinteriza este producto durante al menos 0,5 horas en hidrógeno, un gas raro o una atmósfera mixta de los mismos, o a vacío, a una temperatura de al menos 1450°C y no superior a 1750°C para obtener un producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio.

[0008] Preferiblemente, tras la sinterización anterior, se somete el producto sinterizado a prensado isostático en caliente (HIP) durante al menos 0,5 horas a una temperatura de desde 1450°C hasta 1750°C y una presión de desde 49 hasta 196 MPa. La temperatura de HIP es incluso más preferiblemente de desde 1500°C hasta 1750°C, siendo particularmente favorable un intervalo de 1600°C a 1750°C.

[0009] Como resultado de diversas investigaciones dirigidas a solucionar los problemas anteriores, los inventores han descubierto que puede producirse un producto sinterizado de óxido de lutecio en el que la transmisividad óptica lineal a un espesor de 1 mm ($e = 1 \text{ mm}$) a lo largo de una región de longitud de onda de desde 500 nm hasta 6,5 μm es de al menos el 80% usando un adyuvante de sinterización de itrio en una cantidad de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa. Para ello, se produce un artículo moldeado de alta densidad con un contenido en itrio manipulado usando un polvo de material de partida con una pureza manipulada, tamaño de partícula primaria y tamaño de partícula secundaria, y se sinteriza este artículo moldeado en hidrógeno, un gas raro o una atmósfera mixta de los mismos, o a vacío, de tal manera que el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado será de entre 0,7 y 20 μm . Además, pueden eliminarse poros submicrométricos y menores y puede impedirse una disminución de la transmisividad óptica lineal a longitudes de onda inferiores a 500 nm si se somete el producto sinterizado obtenido mediante la sinterización anterior a prensado isostático en caliente a una temperatura de desde 1450°C hasta 1750°C y una presión de desde 49 hasta 196 MPa. En esta región, excluyendo una longitud de onda de absorción específica, la transmisividad óptica lineal es generalmente baja en el lado de longitud de onda corta, y en la mayoría de los casos la transmisividad óptica es sustancialmente constante a 1 μm y más. Por ejemplo, si se mide la transmisividad óptica a aproximadamente tres longitudes de onda, tales como 500 nm, 800 nm y 1000 nm, la transmisividad óptica queda bastante clara a lo largo del intervalo total de desde 500 nm hasta 6,5 μm .

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0010] La figura 1 es un diagrama simplificado de un aparato de prueba de oscilación láser en el que se usó el producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio de un ejemplo de prueba.

Descripción de letras o números:

2: diodo láser

4: lente

6: semiespejo

8: producto sinterizado de óxido de lutecio

10: acoplador óptico

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

[0011] Ahora se describirá un ejemplo de realización de la presente invención. En la sinterización de la lutecia, el itrio en una cantidad de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa muestra un potente efecto como adyuvante de sinterización. Es muy difícil obtener una transmisividad óptica lineal de al menos el 80% cuando se añade galio o escandio, o lantano, o neodimio, terbio, holmio, tulio, iterbio u otro elemento de las tierras raras en vez de itrio. Además, cuando se añade un elemento láser activo, se determina la transmisividad óptica lineal excepto para una longitud de onda de absorción específica. En esta memoria descriptiva, a menos que se especifique lo contrario, el contenido en itrio se expresa como una razón en masa, calculada como metal. La densidad de un artículo moldeado se expresa como una razón con respecto a la densidad teórica.

[0012] En general, un adyuvante de sinterización se segrega en el límite de grano y reduce la velocidad de migración del límite de grano, lo que a su vez controla la velocidad de crecimiento de grano y afecta a la densificación del producto sinterizado. Los detalles del mecanismo de densificación de itrio no están claros, pero el efecto sólo se logra cuando la temperatura de sinterización es de entre 1450°C y 1750°C. Cuando la temperatura está por encima de 1750°C, se fomenta un crecimiento de grano anómalo y se producen fases extrañas que contienen itrio. Si la temperatura de sinterización está por debajo de 1450°C, el producto sinterizado resultante será opaco o semitransparente debido a que la densificación no avanzará de manera suficiente, independientemente de si contiene itrio o no o la cantidad del mismo. El tamaño de partícula promedio del producto sinterizado es normalmente de menos de 0,7 μm , aunque esto también depende de la capacidad de sinterización de los materiales de partida que estén usándose y otros factores.

[0013] Cuando se sinteriza un artículo moldeado con una razón de densidad teórica de al menos el 58% y un contenido en itrio de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa a una temperatura de al menos 1450°C y no superior a 1750°C, el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado así obtenido será de al menos 0,7 μm y no más de 20 μm , y este producto sinterizado tendrá una translucidez excelente. Cuando se sinteriza una muestra con un contenido en itrio de menos de 100 ppm en masa en las mismas condiciones, el tamaño de partícula promedio volverá a ser de aproximadamente al menos 0,7 μm y no más de 20 μm , pero el producto sinterizado resultante será opaco o semitransparente. Sin embargo, si el contenido en itrio es de más del 0,7% en masa, el crecimiento de grano avanzará tanto que el producto sinterizado resultante contendrá poros, tendrá un gran tamaño de partícula promedio y será opaco o semitransparente.

[0014] Cuando se realiza la sinterización a una temperatura de más de 1750°C, independientemente del contenido en itrio, el crecimiento de grano avanzará tanto que no pueden eliminarse de manera suficiente los poros, haciendo que sea difícil producir un producto sinterizado que sea lo suficientemente translúcido. Además, el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado será de más de 20 μm en este caso. Además, si se sinteriza una muestra a la que se le ha añadido itrio a más de 1750°C, se producen fases segregadas de itrio en los límites de grano. La precipitación del itrio depende del contenido en itrio y del tamaño de partícula promedio del producto sinterizado, y a medida que el contenido en itrio y el tamaño de partícula promedio aumentan, hay más de esta precipitación, que va acompañada por una disminución de la transmisividad óptica. Si el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado es de más de 20 μm , la segregación de itrio comienza a producirse en los límites de grano, y se vuelve pronunciada una vez que el tamaño de partícula promedio alcanza 30 μm y más.

[0015] Para sinterizar a 1750°C o menos, que es una temperatura muy inferior al punto de fusión, y reducir el tamaño de partícula promedio hasta 20 μm menos, es necesario producir un artículo moldeado de alta densidad, y se ha encontrado experimentalmente que la densidad de un artículo moldeado tras desengrasar y antes de sinterizar es del 58% o más. Si el valor de BET (área superficial específica de BET) de un polvo de material de partida es de más de 15 m^2/g , el polvo será demasiado fino y no fácil de manipular, y será difícil aumentar la densidad del artículo moldeado. Además, no es fácil densificar un material a baja temperatura si el valor de BET es de menos de 2 m^2/g . Por tanto, desde los puntos de vista de facilidad de sinterización, empaquetamiento y manipulación, es preferible que el valor de BET del material de partida que esté usándose sea de al menos 2 m^2/g y no superior a 15 m^2/g , siendo incluso mejor un intervalo de aproximadamente al menos 4 m^2/g y no superior a 8 m^2/g . El tamaño de partículas agregadas secundarias se convierte en un problema en la producción de un artículo moldeado de alta densidad. Hay huecos de hasta varias micras que se producen mediante moldeo habitual presentes entre partículas agregadas secundarias. Estos grandes huecos son difíciles de eliminar incluso mediante HIP y otros procesos de sinterización

presurizada de este tipo, y son una fuente de transmisividad óptica inferior. Por tanto, es preferible usar un polvo de material de partida con una distribución de tamaño de partícula uniforme, en el que el porcentaje en masa de partículas agregadas secundarias de más de 5 μm es de no más del 10%, y preferiblemente no más del 5%.

[0016] Incluso con el producto sinterizado de óxido de lutecio en los ejemplos de realización, la transmisividad óptica puede en casos poco frecuentes volverse extremadamente baja a longitudes de onda inferiores a 500 nm. Esto es porque no se eliminan de manera suficiente los poros debido a la distribución de temperatura en el horno, etcétera, y un gran número de poros submicrométricos y menores permanecen en el producto sinterizado. Un producto sinterizado tal como este puede someterse a prensado isostático en caliente (HIP) y convertirse en un producto sinterizado con un buen espectro de transmisión óptica. El gas de presurización es preferiblemente un gas usado comúnmente tal como argón, y la temperatura de tratamiento es de entre 1450°C y 1750°C. El tratamiento por debajo de 1450°C no tendrá ningún efecto, pero si la temperatura es de más de 1750°C, el crecimiento de grano avanzará y se producirán fases de itrio segregadas. La presión de tratamiento es preferiblemente de al menos 49 MPa y no superior a 196 MPa. El tratamiento no tendrá ningún efecto por debajo de 49 MPa, pero no habrá ningún efecto de tratamiento adicional cuando se superan 196 MPa. La duración del tratamiento es preferiblemente de al menos 0,5 horas, y el tiempo de tratamiento variará con el espesor del artículo que esté tratándose, la temperatura de tratamiento, etcétera. Se realiza HIP en todos los productos sinterizados de óxido de lutecio, pero puede realizarse, por ejemplo, sólo en aquellos cuya transmisividad sea baja a longitudes de onda inferiores a 500 nm.

[0017] Se usa un polvo de material de partida de óxido de lutecio de alta pureza con una pureza de al menos el 99,9%, un valor de BET de al menos 2,0 m^2/g y no más de 15,0 m^2/g , y un porcentaje en masa de partículas agregadas secundarias de más de 5 μm de no más del 10%, para producir un producto sinterizado. Las impurezas incluyen silicio, magnesio, calcio, etcétera. Por ejemplo, está contenido silicio en una cantidad de 10 ppm en masa o menos, y preferiblemente de aproximadamente 3 ppm en masa, calcio, magnesio y otros elementos de metales alcalinotérreos representan preferiblemente un total de no más de 5 ppm en masa, y si hay aluminio presente, la cantidad es preferiblemente de no más de 5 ppm en masa. Hierro, cromo y otros elementos de metales de transición son indeseables porque pueden dar color al producto sinterizado. Sin embargo, esto no se aplica a situaciones en las que se añaden intencionadamente como elementos colorantes o elementos láser activos.

[0018] El método para producir un artículo moldeado puede ser moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por prensado, colada, etcétera. Preferiblemente, el adyuvante de sinterización de itrio se añade para dispersarse uniformemente durante la formación del artículo moldeado o en alguna fase previa a esto. En el caso de moldeo por prensado, por ejemplo, se añade una cantidad adecuada de itrio a la suspensión usada para producir gránulos. Alternativamente, puede añadirse itrio a la fase de síntesis de material de partida, o la fase de calcinación. Si se añade el itrio a la fase de moldeo, por ejemplo, puede añadirse como micropolvo de óxido de itrio. Los aditivos tienen preferiblemente un tamaño de partícula que es aproximadamente el mismo o menor que el tamaño de partícula del polvo de material de partida, de modo que los aditivos se dispersarán uniformemente. Si se añade el itrio a la fase de síntesis de material de partida, puede añadirse como disolución acuosa de cloruro de itrio, hidróxido de itrio o similares.

[0019] Si se desea, se elimina el aglutinante del artículo moldeado así obtenido, en una atmósfera de oxígeno y a una temperatura inferior a la temperatura a la que se cierran los poros en la superficie de la muestra (tal como inferior a 1400°C). Si no se ha añadido aglutinante, entonces este tratamiento de eliminación del aglutinante no es necesario. Tras el tratamiento de eliminación del aglutinante, se sinteriza la muestra durante al menos 0,5 horas a una temperatura de al menos 1450°C y no superior a 1750°C, en hidrógeno, un gas raro o una atmósfera mixta de los mismos, o a vacío. El tiempo de sinterización es de desde 0,5 hasta 10 horas para que se sinterice uniformemente el artículo completo.

[0020] Para obtener un producto sinterizado con buena translucidez a un buen rendimiento, se realiza HIP a una temperatura de al menos 1450°C y no superior a 1750°C y una presión de desde 49 hasta 196 MPa, durante una duración de 0,5 a 2 horas, tras la sinterización en esta atmósfera.

[0021] Ahora se facilitarán ejemplos de realización preferidos para implementar la presente invención.

Ejemplos de realización

Ejemplo de prueba 1

[0022] Se preparó una disolución acuosa de haluro de lutecio con una concentración de 0,5 M ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) disolviendo un polvo de material de partida de óxido de lutecio de alta pureza con una pureza del 99,99% en ácido clorhídrico. Se pusieron 5 l de esta disolución en un recipiente de politetrafluoroetileno y se agitó. Se añadieron gota a gota 2 l de una disolución de hidrogenocarbonato de amonio con una concentración de 3 M ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a una velocidad de 5 ml/min. a la disolución acuosa de cloruro de lutecio, y se dejó curar durante 10 días a temperatura ambiente. Tras el curado, se filtró el contenido y se lavó con agua ultra-pura varias veces, después se puso en una secadora a 150°C y se secó durante 2 días. Se puso el polvo precursor así obtenido en un crisol de alúmina y se calcinó en un horno eléctrico (1200°C durante 10 horas), lo que produjo un polvo de material de partida de óxido de lutecio con un valor de BET de 5,0 m^2/g , un tamaño de partícula primaria promedio de 0,13 μm y un porcentaje en masa de partículas agregadas de más de 5 μm del 2% o inferior. El contenido en silicio en el material de partida óxido de lutecio fue de 3 ppm en masa o inferior calculado como metal, el contenido total de elementos de metal alcalinotérreo fue de 3 ppm en masa o inferior calculado como metal, el contenido en aluminio fue de menos de 1 ppm en masa calculado como metal y el contenido en hierro, cromo y otros elementos de metal de transición fue de 5 ppm en masa o inferior.

[0023] Se añadió un micropolvo de óxido de itrio (tipo UU, preparado por Shin-Etsu Chemical; tamaño de partícula primaria promedio de 0,2 μm) equivalente al 0,35% en masa calculado como metal itrio con respecto al material de partida a 50 g del polvo de material de partida anterior, se añadió 1 g de Flowlen G700 preparado por Kyoeisha Chemical (Flowlen es una marca registrada de Kyoeisha Chemical) como defloculante, y se añadieron 0,25 g de PVB-BL 1 preparado por Sekisui Chemical (PVB-BL es una marca comercial de Sekisui Chemical) como aglutinante. Se añadieron 20 g de etanol a esta mezcla, y se mezclaron los componentes durante 40 horas usando un recipiente de nailon y bolas de nailon, lo que dio una suspensión en alcohol. Se vertió esta suspensión en un molde de yeso para producir un artículo moldeado. Se calentó este artículo moldeado en un flujo de gas oxígeno a una velocidad de 5°C/hora, y se realizó un tratamiento desengrasante durante 50 horas a 1000°C. Se determinó la cantidad de itrio contenido en el artículo moldeado mediante análisis de emisión por ICP (plasma acoplado por inducción) y se encontró que era del 0,34% en masa. Se determinó la densidad del artículo moldeado mediante el principio de Arquímedes y se encontró que era del 61,0%. A continuación, se calentó este artículo moldeado en un horno a vacío hasta 1600°C a una velocidad de 100°C/h, y se mantuvo a 1600°C durante 2 horas, tras lo cual se enfrió a 20°C/h. Se fijó el grado de vacío durante la sinterización a 10^{-2} Pa o menos. Se sometió el producto sinterizado así obtenido a pulido a espejo con una suspensión de diamante, y se midió la transmisividad óptica lineal con un espectrofotómetro. Como resultado, la transmisividad óptica lineal ($e = 1 \text{ mm}$) a longitudes de onda de 500 y 800 nm fue del 80,2% y el 81,2%, respectivamente.

[0024] Se grabó térmicamente esta muestra durante 2 horas en aire a 1500°C, tras lo cual se observó la microestructura, lo que reveló que el producto sinterizado tenía un tamaño de partícula promedio de 5 μm . En este caso se determinó el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado como aps ("average particle size" – tamaño de partícula promedio) = $1,56 C/(MN)$, en el que C es la longitud de una línea trazada en cualquier lugar en una imagen de alta resolución (tal como MEB), N es el número de partículas que se encuentran en esta línea, y M es un factor de multiplicación. Se determinó la densidad del producto sinterizado mediante el principio de Arquímedes, cuyo resultado fue una razón de densidad ideal del 99,997%. Además, se disolvió este producto sinterizado en agua pura o similar en un autoclave, tras lo cual se determinó el contenido en itrio mediante análisis de emisión por ICP y se encontró que era del 0,34% en masa.

Ejemplos de prueba 2 a 6 y ejemplos comparativos 1 a 5

[0025] Se produjeron artículos moldeados de lutecia (densidad de artículo moldeado de al menos el 59%) con diversas cantidades añadidas de itrio de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1. Se eliminó el aglutinante de cada artículo moldeado, tras lo cual se sinterizó el producto durante 8 horas a 1630°C a vacío. Se hallaron la transmisividad óptica lineal ($e = 1 \text{ mm}$) del producto sinterizado a 800 nm, el contenido en itrio y el tamaño de partícula promedio de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1, cuyos resultados se facilitan en la tabla 1.

Tabla 1: Transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 800 nm, contenido en Y, y tamaño de partícula promedio

Muestra	contenido en Y	Tamaño de partícula promedio (μm)	Transmisividad óptica lineal (%)
Ej. comp. 1	0 ppm en masa	1,3	22,3
Ej. comp. 2	40 ppm en masa	3,2	55,2
Ej. comp. 3	85 ppm en masa	3,1	60,1
Ej. de prueba 2	110 ppm en masa	3,9	80,5
Ej. de prueba 3	750 ppm en masa	6,2	80,9
Ej. de prueba 4	0,2% en masa	7,6	81,3
Ej. de prueba 5	0,45% en masa	10,0	81,9
Ej. de prueba 6	0,68% en masa	12,7	81,7
Ej. comp. 4	0,75% en masa	13,9	71,4
Ej. comp. 5	1,5% en masa	20,1	35,7

Ejemplos de prueba 7 a 10 y ejemplos comparativos 6 a 9

[0026] Se colocaron 5 g de polvo de material de partida de lutecia con una pureza de al menos el 99,9% y un tamaño de partícula primaria promedio de 0,27 μm en un mortero de alúmina, y se añadió micropolvo de óxido de itrio equivalente al 0,45% en masa calculado como metal de itrio con respecto al material de partida, se mezcló y se pulverizó. Se colocó este polvo en un molde de metal con un diámetro de 15 mm, y se realizó un moldeo primario a una presión de 10 MPa, tras lo cual se realizó el CIP (prensado isostático en frío) para producir un artículo moldeado con una densidad del 60,5%. Se sinterizó este artículo moldeado durante 10 horas en una atmósfera de hidrógeno a diversas temperaturas de sinterización. La tabla 2 muestra la temperatura de sinterización y el tamaño de partícula promedio y transmisividad óptica lineal ($e = 1 \text{ mm}$) del producto sinterizado resultante a 800 nm. Puede observarse a partir de estos resultados que cuando la temperatura de sinterización era de al menos 1450°C y no superior a 1750°C, el tamaño de partícula promedio era de al menos 0,7 μm y no más de 20 μm y la transmisividad óptica lineal era de al menos el 80%, pero cuando la temperatura de sinterización estaba fuera de este intervalo, la transmisividad óptica lineal era extremadamente baja. Además, la observación mediante MEB equipada con EDX (aparato de análisis de rayos X de energía dispersiva) confirmó una capa de itrio precipitado en el límite de grano con los productos sinterizados de los ejemplos comparativos 8 y 9, pero no se detectó ninguna fase extraña en el límite de grano con los ejemplos comparativos 6 y 7 y los ejemplos de prueba 7 a 10.

Tabla 2: Temperatura de sinterización, y tamaño de partícula promedio y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 800 nm

Muestra	Temp. de sinterización (°C)	Tamaño de partícula promedio (μm)	Transmisividad óptica lineal (%)
Ej. comp. 6	1400	0,4	15,3
Ej. comp. 7	1430	0,5	48,2
Ej. de prueba 7	1460	0,7	80,5
Ej. de prueba 8	1580	2,8	81,1
Ej. de prueba 9	1670	8,9	82,3
Ej. de prueba 10	1740	13,8	81,8

Ej. comp. 8	1770	27,4	57,7
Ej. comp. 9	1800	40,3	29,4

Ejemplos de prueba 11 a 13 y ejemplos comparativos 10 a 12

[0027] Se produjeron polvos de material de partida de óxido de lutecio con un tamaño de partícula primaria promedio de 0,3 μm de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1. Se añadió un micropolvo de óxido de itrio equivalente al 0,5% en masa calculado como metal de itrio con respecto al material de partida a este polvo de material de partida, se mezcló y se pulverizó, tras lo cual se realizó un moldeo mediante CIP a diferentes presiones para producir artículos moldeados de diferente densidad. Se sinterizaron estos artículos moldeados a 1600°C de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1. La tabla 3 muestra la densidad del artículo moldeado y la transmisividad óptica lineal ($e = 1,0 \text{ mm}$) del producto sinterizado a una longitud de onda de 500 nm.

Tabla 3: Densidad del producto sinterizado, y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a una longitud de onda de 500 nm ($e = 1,0 \text{ mm}$)

Muestra	Densidad del producto sinterizado (%)	Transmisividad óptica lineal (%)	Tamaño de partícula prom. (μm)
Ej. comp. 10	48,8	--	22,5
Ej. comp. 11	52,8	40,6	20,2
Ej. comp. 12	57,6	67,8	17,4
Ej. de prueba 11	58,1	80,2	9,6
Ej. de prueba 12	60,1	80,8	6,1
Ej. de prueba 13	62,0	81,6	3,2

[0028] La estructura en el ejemplo comparativo 10 fue tal que partes sinterizadas hasta una alta densidad se unieron libremente a partes en las que la sinterización no había avanzado mucho y quedaban burbujas, y no pudo medirse la transmisividad óptica lineal. La textura se volvió cada vez más uniforme a medida que aumentaba la densidad del artículo moldeado, y esto también estuvo acompañado por un aumento en la transmisividad óptica lineal. Puede observarse a partir de los resultados en la tabla 3 que la densidad del artículo moldeado debe ser de al menos el 58% para obtener un producto sinterizado con una translucidez excelente (una transmisividad óptica lineal de al menos el 80%).

Ejemplos de prueba 14 a 16 y ejemplos comparativos 13 a 16

[0029] Se produjeron precursores de lutecia de alta pureza de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1, y se produjeron polvos de material de partida de óxido de lutecio con diferentes tamaños de partícula primaria y grados de agregación variando la duración y temperatura de la calcinación. Se usaron estos polvos de material de partida para producir artículos moldeados de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1, y tras desengrasar de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1, se sinterizaron durante 2 horas a 1700°C a vacío. El contenido en itrio de todos los productos sinterizados fue de entre el 0,3 y el 0,35% en masa. La tabla 4 muestra los valores de BET de las partículas primarias del polvo de material de partida, el porcentaje en masa de partículas agregadas de más de 5 μm , y la transmisividad óptica lineal ($e = 1 \text{ mm}$) y el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado obtenido.

Tabla 4: valores de BET de partículas primarias de polvo de material de partida, porcentaje en masa de partículas agregadas de más de 5 μm , y transmisividad óptica lineal a longitudes de onda de 800 nm y tamaño de partícula promedio del producto sinterizado obtenido

Muestra	Valor de BET (m^2/g)	Partículas agregadas de más de 5 μm (% en masa)	Transmisividad óptica lineal (%)	Tamaño de partícula prom. (μm)
Ej. comp. 13	1,3	2,5	68,5	15
Ej. de prueba 14	2,5	4,9	81,4	19
Ej. comp. 14	2,6	11,9	38,4	26
Ej. comp. 15	6,5	16,1	40,8	35
Ej. de prueba 15	9,5	9,1	80,1	4
Ej. de prueba 16	14,8	7,6	80,6	0,8
Ej. comp. 16	19,8	6,1	55,1	0,5

[0030] En el ejemplo comparativo 13, dado que las partículas primarias del material de partida eran grandes y de poca actividad, no pudo obtenerse una translucidez adecuada aunque el porcentaje en masa de partículas agregadas era bajo. En los ejemplos comparativos 14 y 15, dado que el porcentaje en masa de partículas agregadas de más de 5 μm era alto, y en el ejemplo comparativo 16, dado que el valor de BET era alto y el polvo de material de partida era pequeño, el empaquetamiento fue inadecuado durante el moldeo, y no pudo obtenerse una translucidez adecuada, al igual que en el ejemplo comparativo 13. La densidad del artículo moldeado en los ejemplos comparativos 14 a 16 fue del 56% o inferior.

Ejemplos de prueba 17 a 19 y ejemplos comparativos 17 y 18

[0031] Se sometieron productos sinterizados obtenidos de la misma manera que en el ejemplo de prueba 8 (temperatura de sinterización de 1580°C, transmisividad óptica lineal a 500 nm y 400 nm del 80,2% y el 58,4%, y tamaño de partícula promedio de 2,8 μm) a HIP para mejorar la transmisividad. La tabla 5 muestra la transmisividad óptica lineal ($e = 1 \text{ mm}$) a longitudes de onda de 400 y 500 nm y el tamaño de partícula promedio de los productos sinterizados en el caso en el que el tratamiento de HIP se realiza a diversas temperaturas, tiempos y presiones. El tratamiento de HIP supuso usar gas argón como medio de presión, aumentar la temperatura a 800°C/h mediante el método de aumento simultáneo de la temperatura y la presión, mantener el producto sinterizado a una temperatura específica durante una duración específica, y entonces enfriar a 1000°C/h. La transmisividad óptica en este caso disminuyó gradualmente a medida que la longitud de onda de la luz se hacía más corta, en un intervalo de 500 a 400 nm, excepto para una longitud de onda de absorción específica.

Tabla 5: Condiciones de HIP (temperatura, tiempo, presión) y tamaño de partícula promedio y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 400 nm y 500 nm

Muestra	Temp./°C tiempo/h	X	Presión (MPa)	Tamaño de partícula prom. (μm)	Trans. ópt. lineal (%)	
					500 nm	400 nm
Ej. de prueba 17	1400 X 1		196	2,8	80,2	58,4
Ej. de prueba 18	1680 X 0,5		196	12,0	80,9	78,8
Ej. de prueba 19	1750 X 2		49	18,4	81,2	80,3
Ej. comp. 17	1800 X 1		196	29,8	58,5	38,9
Ej. comp. 18	1850 X 1		196	46,5	36,1	16,9

[0032] Con los productos sinterizados que todavía tenían que someterse a tratamiento de HIP, la transmisividad a una longitud de onda de 500 nm era de más del 80%, pero dado que había numerosos poros finos (submicrométricos o menores) contenidos en el interior de los productos sinterizados, la transmisividad a una longitud de onda de 400 nm era del 58,4% o inferior.^[1] Puede observarse a partir de los resultados de los ejemplos de prueba que el tratamiento de HIP aplanó estos orificios finos y mejoró notablemente la transmisividad, especialmente a 400 nm. Cuando se llevó a cabo el HIP a 1400°C, no tuvo ningún efecto, y cuando se llevó a cabo el HIP a 1800°C o superior, provocó la precipitación de itrio y el crecimiento anómalo de grano, de modo que la transmisividad disminuyó.

Ejemplos de prueba 20 y 21 y ejemplos comparativos 19 a 31

[0033] Se añadieron diversos metales trivalentes en vez de itrio en una cantidad de 100 ppm en masa o el 0,65% en masa, y se produjeron artículos moldeados de lutecia con diversos aditivos (densidad del artículo moldeado del 59% o superior) de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1. Se eliminó el aglutinante de estos artículos moldeados de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1, tras lo cual se sinterizaron durante 8 horas a 1630°C a vacío, y se determinó la transmisividad óptica lineal ($e = 1$ mm) del producto sinterizado a 800 nm. Estos resultados se facilitan en las tablas 6 y 7. Puede observarse a partir de estos resultados que sólo el itrio funciona eficazmente.

Tabla 6: Aditivo (100 ppm en masa) para el artículo moldeado de lutecia, y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 800 nm

Muestra	Aditivo (100 ppm en masa)	Transmisividad óptica lineal (%)
Ej. de prueba 20	Y	80,5
Ej. comp. 19	Ga	50,1
Ej. comp. 20	La	51,1
Ej. comp. 21	Nd	47,2
Ej. comp. 22	Tb	44,3
Ej. comp. 23	Ho	50,1
Ej. comp. 24	Tm	51,7
Ej. comp. 25	Yb	47,3

Tabla 7: Aditivo (0,65% en masa) para el artículo moldeado de lutecia, y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 800 nm

Muestra	Aditivo (0,65% en masa)	Transmisividad óptica lineal (%)
Ej. de prueba 21	Y	80,6
Ej. comp. 26	Ga	30,1
Ej. comp. 27	La	32,1
Ej. comp. 28	Nd	38,4
Ej. comp. 29	Ho	28,9
Ej. comp. 30	Tm	37,4
Ej. comp. 31	Yb	39,5

Ejemplos de prueba 22 a 24

[0034] Al igual que en los ejemplos de prueba 20 y 21, se añadieron neodimio, tulio y holmio en una cantidad del 1% en masa, e itrio en una cantidad del 0,35% en masa, para producir artículos moldeados de lutecia (densidad del artículo moldeado del 59% o superior). Se eliminó el aglutinante de estos artículos moldeados, tras lo cual se sinterizaron durante 8 horas a 1630°C a vacío. Se determinó la transmisividad óptica lineal ($e = 1$ mm) del producto sinterizado a 800 nm de la misma manera que en los ejemplos de prueba 20 y 21, cuyos resultados se facilitan en la tabla 8. Puede observarse a partir de estos resultados que la adición de otros elementos láser activos además de itrio también es eficaz.

Tabla 8: Aditivo para el artículo moldeado de lutecia, y transmisividad óptica lineal del producto sinterizado a 800 nm

Muestra	Aditivo (1% en masa)	Itrio añadido (% en masa)	Transmisividad óptica lineal (%)
Ej. de prueba 22	Nd	0,35	80,6
Ej. de prueba 23	Tm	0,35	80,1
Ej. de prueba 24	Ho	0,35	80,5

Ejemplo de prueba 25 y ejemplo comparativo 32

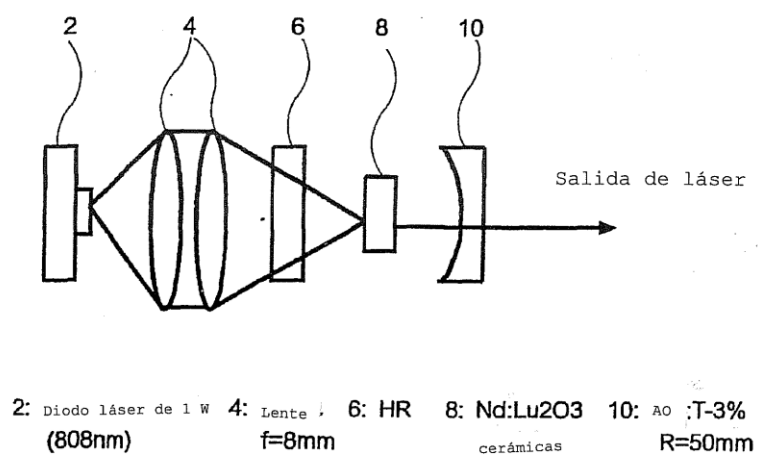
[0035] Ejemplo de prueba 25: para realizar una prueba de oscilación láser, se produjo de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1 un polvo de material de partida de óxido de lutecio con un tamaño de partícula primaria promedio de 0,3 μm y al que se le había añadido el 0,15% de neodimio. Se produjeron de la misma manera que en el ejemplo de prueba 1 diez artículos moldeados a los que se les había añadido el 0,35% en masa de itrio, y se sinterizaron a vacío durante 8 horas a 1675°C en un horno a vacío. Se sometieron a pulido a espejo ambos lados de los productos sinterizados así obtenidos, y se midió la transmisividad óptica lineal (a un espesor de 1,25 mm) a una longitud de onda de 1080 nm con un espectrofotómetro, y se encontró que era de al menos el 81,5% para todas las muestras. La figura 1 es un diagrama simplificado del aparato de prueba de oscilación láser. Se hizo converger la luz emitida a partir de un diodo 2 láser con una potencia de salida de 1 W a 808 nm mediante una lente 4 con una distancia focal de 8 mm, y se dirigió a través de un semiespejo 6 sobre un producto 8 sinterizado de lutecia con neodimio añadido (no se había proporcionado un recubrimiento antirreflectante a ningún lado de la muestra). La longitud del oscilador era de 10 mm, y se usó un acoplador 10 óptico con una transmisividad del 3% a una curvatura de 50 mm. El resultado de la prueba de oscilación fue una potencia de salida máxima de 10 mW o superior y se obtuvo una pendiente de eficacia del 10% o superior a una longitud de onda de oscilación de 1080 nm para los diez productos sinterizados.

[0036] Ejemplo comparativo 32: Se produjeron diez productos sinterizados de lutecia a los que se les había añadido el 0,15% de neodimio y 50 ppm en masa de aluminio (añadido como disolución de alúmina antes del moldeo) mediante el método descrito en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público 2003-89578. Todos los productos sinterizados así obtenidos tenían una transmisividad óptica lineal (1080 nm, espesor de 1,25 mm) de al menos el 81,3%. Se realizó una prueba de oscilación láser de la misma manera que anteriormente y, como resultado, tres de los productos sinterizados tenían una potencia de salida máxima de 10 mW o superior y una pendiente de eficacia del 10% o superior, al igual que en el ejemplo de prueba, pero cuatro tenían una potencia de salida y pendiente de eficacia inferiores, y con los tres restantes no pudo confirmarse ninguna oscilación láser en absoluto. Esto parece indicar varianza en las características debida a la dificultad de añadir aluminio de manera uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio, en el que el contenido en itrio es de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa, y la transmisividad óptica lineal a un espesor de 1 mm a lo largo de una región de longitud de onda de desde 500 nm hasta 6,5 μm es de al menos el 80%.
5
2. Producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tamaño de partícula promedio del producto sinterizado es de al menos 0,7 μm y no más de 20 μm , y no hay sustancialmente nada de precipitación de una heterofase que contiene itrio en el límite de grano en el producto sinterizado.
3. Producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se añade un elemento láser activo al producto sinterizado para crear un material de oscilador láser.
10
4. Método para preparar un producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio, **caracterizado porque** se usa un polvo de óxido de lutecio con un valor de BET (área superficial específica) de al menos 2,0 m^2/g y no más de 15,0 m^2/g , un porcentaje en masa de partículas agregadas de 5 μm o más de no más del 10% y una pureza de al menos el 99,9%, para producir un artículo moldeado con una razón de densidad teórica de al menos el 58% y un contenido en itrio de al menos 100 ppm en masa y no más del 0,7% en masa, y se sinteriza este artículo moldeado durante al menos 0,5 horas en hidrógeno, un gas raro o una atmósfera mixta de los mismos, o a vacío, a una temperatura de al menos 1450°C y no superior a 1750°C para crear un producto sinterizado de óxido de lutecio.
15
20
5. Método para preparar un producto sinterizado translúcido de óxido de lutecio según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se somete el producto sinterizado a prensado isostático en caliente durante al menos 0,5 horas a una temperatura de desde 1450°C hasta 1750°C y una presión de desde 49 hasta 196 MPa.
25

FIG. 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 2003089578 A [0003] [0045]
- JP H9315865 B [0004]
- JP H11278933 B [0004]