



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105753473 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201610104880.6

C04B 35/622(2006.01)

(22)申请日 2016.02.25

C04B 35/645(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C04B 35/626(2006.01)

申请公布号 CN 105753473 A

C04B 35/63(2006.01)

(43)申请公布日 2016.07.13

(73)专利权人 江苏师范大学

地址 211116 江苏省徐州市铜山新区上海路101号

(72)发明人 张乐 王忠英 陈浩 杨浩 王骋
唐定远 沈德元

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(56)对比文件

CN 103502180 A, 2014.01.08,

CN 104557041 A, 2015.04.29,

CN 101948307 A, 2011.01.19,

CN 103303959 A, 2013.09.18,

张晶晶等. “纳米氧化铽模拟氧化酶的制备、性能及其催化机理研究”. 《广东化工》. 2015, 第42卷(第6期), 第1-2、5页.

审查员 李学毅

(51) Int. Cl.

C04B 35/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法。先将氧化铽微米粉体加入硝酸中溶解形成 $Tb(NO_3)_3$ ，加水稀释得 $Tb(NO_3)_3$ 溶液；再将 $(NH_4)_2SO_4$ 加入到稀释后的 $Tb(NO_3)_3$ 溶液中得母液；然后用沉淀剂滴加到母液中搅拌，至母液的pH值为7.5~8.5；继续搅拌，静止陈化；过滤得到的沉淀物，将沉淀物冲洗、干燥、研磨过筛、煅烧；成型；真空热压烧结得到磁光氧化铽透明陶瓷。本发明均是在较低的烧结温度下制备出磁光氧化铽陶瓷，经济节能效果明显。采用真空热压烧结的方法，很好的控制了气孔的排出，不至于烧结生长太快，导致气孔被包裹到晶粒的内部，真空还原状态下很好的控制Tb离子的价态统一，陶瓷致密度高、晶粒尺寸小、尺寸分布均匀，磁光性能好。

1. 一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法,其特征在于氧化铽透明陶瓷的组分为: Tb_2O_3 ;其具体步骤如下:

A、将氧化铽微米粉体加入硝酸中溶解形成 $Tb(NO_3)_3$,再将 $Tb(NO_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释得 $Tb(NO_3)_3$ 溶液;再将 $(NH_4)_2SO_4$ 分散剂加入到稀释后的 $Tb(NO_3)_3$ 溶液中得母液;其中所述的 $Tb(NO_3)_3$ 溶液的浓度为 $0.10-0.25mol/L$; $(NH_4)_2SO_4$ 加入的摩尔量为Tb离子摩尔量的3-10%;

B、选用氨水和碳酸氢铵混合溶液作为沉淀剂使用;采用正向滴定方法,将沉淀剂以 $1-8mL/min$ 的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,至母液的pH值为 $7.5\sim 8.5$ 为滴定结束;然后,继续搅拌,静止陈化;过滤得到的沉淀物;其中所述的沉淀剂混合溶液中碳酸氢铵和氨水的摩尔比为 $1:(2-4)$,其中沉淀剂混合溶液中碳酸氢铵的浓度为 $0.5\sim 1mol/L$;

C、用去离子水和无水乙醇冲洗步骤B过滤得到的沉淀物,将冲洗得到的前驱体沉淀物干燥,干燥后的前驱体研磨过筛;

D、过筛后的氧化铽前驱体在马弗炉中进行煅烧处理,煅烧温度为 $900-1200^\circ C$,保温时间为 $2-5$ 小时;

E、煅烧后的粉体干压成型后,再经冷等静压进一步致密化得到素坯;素坯采用真空热压烧结,烧结温度 $1450-1600^\circ C$,压力 $40-80MPa$,保温时间 $0.5-5$ 小时;抛光之后,得到磁光氧化铽透明陶瓷。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤B中继续搅拌的时间为 $0.5-4$ 小时,静止陈化时间为 $12-48$ 小时。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤C中各用 $2-4$ 次去离子水和无水乙醇冲洗;前驱体沉淀物的干燥温度为 $50\sim 150^\circ C$,干燥时间为 $12-48$ 小时;前驱体研磨过 150 目筛 $2-4$ 次。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤E中干压压力为 $20-30MPa$,保压 $15-60$ 秒;冷等静压得压力为 $100-200MPa$,保压 $5-10$ 分钟;真空管热压烧结的升温速率为 $1-10^\circ C/min$;真空热压烧结的真空度 $10^{-3}\sim 10^{-5}Pa$ 。

一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀土氧化物磁光透明陶瓷制备技术领域,特别涉及到一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法。

背景技术

[0002] 从1845年法拉第首次发现磁致旋光效应后,磁光克尔效应、塞曼效应和科顿-穆顿效应等陆续被发现,极大的促进了磁光理论的建立。利用磁光特性以及光、电、磁的相互作用和转换,磁光材料从上世纪五十年代开始被越来越深入的被研究开发,制备出了具有光调制、隔离、开关以及光储存等光电磁转换功能的磁光器件。

[0003] 特别是在激光领域,法拉第隔离器和旋转器利用磁场的变化,控制激光辐射极化、多通道放大器和热诱导双折射补偿,还用做光学二极管隔离光的辐射等。到目前研究最为广泛的磁光材料有磁光玻璃、磁光单晶以及磁光陶瓷。

[0004] 现在应用最为广发的磁光材料是铽镓石榴石(TGG),因其具有很高的费尔德常数,在高功率下具有较好的热光性能,能够保证生产孔径达到40mm的单晶和高质量的陶瓷。当然还存在着具有更高费尔德常数的陶瓷材料TAG,Ce:TAG以及单晶材料TSAG和 $\text{NaF}_2\text{-TbF}_3$ 。

[0005] 但是 Tb_2O_3 新型磁光陶瓷具有更加高的费尔德常数,其数值大概是TGG的3倍,因此 Tb_2O_3 磁光陶瓷将会是一种应用前景更加广阔的磁光材料。但是在空气高温下烧结Tb离子容易从3价转变为4价,从而影响其磁光性能和材料的透过率,最终改变样品的颜色。

[0006] 为了较好的控制价态的变化,采用真空热压烧结。在真空条件下,能够一定程度的还原4价的Tb离子。在一定的烧结压力和烧结温度一下,易于制得磁光性能极好的多晶氧化铽。采用共沉淀法制备氧化铽粉体,如果使用商用粉体,就会需要较高的烧结温度,或者添加有毒的烧结助剂以降低烧结温度,或者采用复杂且昂贵的烧结设备,这样给制备氧化铽磁光陶瓷带来不少的困难。

发明内容

[0007] 本发明的目的是针对现有技术的不足而提供了一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法。本发明采用共沉淀法制备氧化铽粉体,素坯热压烧结的方法,且在相对较低的温度下获得了高磁光性能的氧化铽透明陶瓷,这种制备方法有效的提高了陶瓷烧结过程中的价态还原统一、微观结构控制一致,气孔排除充分,同时也起到了经济节能的效果。

[0008] 本发明的技术方案为:一种磁光氧化铽透明陶瓷的制备方法,其特征氧化铽透明陶瓷满足下式所示的组分: Tb_2O_3 ;其具体步骤如下:

[0009] A、氧化铽微米粉体加入硝酸中溶解形成 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$,再将 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释得 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液;再将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分散剂加入到稀释后的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中得母液;

[0010] B、选用氨水和碳酸氢铵混合溶液作为沉淀剂使用;采用正向滴定方法,将沉淀剂以1-8ml/min的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,至母液的pH值为7.5~8.5为滴定结束;然后,继续搅拌,静止陈化;过滤得到的沉淀物;

[0011] C、用去离子水和无水乙醇冲洗步骤B过滤得到的沉淀物,将冲洗得到的前驱体沉淀物干燥,干燥后的前驱体研磨过筛;

[0012] D、过筛后的氧化铽前驱体在马弗炉中进行煅烧处理,煅烧温度为900-1200℃,保温时间为2-5小时;

[0013] E、煅烧后的粉体干压成型后,再经冷等静压进一步致密化得到素坯;素坯采用真空热压烧结,烧结温度1450-1600℃,压力40-80MPa,保温时间0.5-5小时;抛光之后,得到磁光氧化铽透明陶瓷。

[0014] 上述原料氧化铽优选为市售高纯氧化铽(一般99.99%及以上)微米级粉体,优选所述的硝酸为市售分析纯浓硝酸;优选 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和氨水均为市售分析纯。

[0015] 优选步骤A中所述的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的浓度为0.10-0.25mol/L;优选 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入的摩尔量为Tb离子摩尔量的3-10%。

[0016] 优选步骤B中所述的沉淀剂混合溶液中碳酸氢铵和氨水的摩尔比为1:(2-4),其中沉淀剂混合溶液中碳酸氢铵的浓度为0.5~1mol/L。

[0017] 优选步骤B中继续搅拌的时间为0.5-4小时,静止陈化时间为12-48小时。

[0018] 优选步骤C中各用2-4次去离子水和无水乙醇冲洗;前驱体沉淀物的干燥温度为50~150℃,干燥时间为12-48小时;前驱体研磨过150目筛2-4次。

[0019] 优选步骤E中干压压力为20-30MPa,保压15-60秒;冷等静压得压力为100-200Mpa,保压5-10分钟;真空管热压烧结的升温速率为1-10℃/min;真空热压烧结的真空度 10^{-3} ~ 10^{-5} Pa。

[0020] 本发明所制备得到的透明陶瓷晶粒尺寸小为0.8~3.0 μm ;在380nm-1750nm范围内光学透过率高,其中1mm厚陶瓷在1064nm处,透过率达80%以上,一般在80%~83%,费尔德常数达140~160rad/(T·m)。

[0021] 有益效果:

[0022] (1) 本发明制备的磁光氧化铽(Tb_2O_3)透明陶瓷可用于大功率磁光隔离器、大功率激光器系统等方面。

[0023] (2) 本发明采用的氧化铽原料粉体通过共沉淀法获得,料粒径小为60~100nm、尺寸均匀,烧结活性高。

[0024] (3) 本发明采用真空热压烧结的方法,均是在较低的烧结温度下制备出磁光氧化铽陶瓷,经济节能效果明显。

[0025] (4) 本发明采用的是采用真空热压烧结的方法,很好的控制了气孔的排出,不至于烧结生长太快,导致气孔被包裹到晶粒的内部,真空还原状态下很好的控制Tb离子的价态统一,陶瓷致密度高、晶粒尺寸小、尺寸分布均匀,磁光性能好,在380nm-1750nm范围内光学透过率高,1mm厚陶瓷在1064nm处达80%~83%,费尔德常数达140~160rad/(T·m)以上。

[0026] (5) 工艺流程简单,而且成型和烧结方便,有利于降低成本要求,技术推广。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体的实施例对本发明进行详细的说明。以下事实例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本

发明的保护范围。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 共沉淀法制备的 Tb_2O_3 为原料。具体在室温下,将市售纯度为99.999%的 Tb_2O_3 溶于浓硝酸,再将 $Tb(NO_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释成0.2mol/L $Tb(NO_3)_3$ 溶液,添加占Tb离子摩尔量的5% $(NH_4)_2SO_4$ 的分散剂得到母液;

[0030] (2) 将碳酸氢铵和氨水按摩尔比为1:3,其中碳酸氢铵的浓度为1mol/L,搅拌使其充分溶解作为沉淀剂混合溶液;采用正向滴定的方法将步骤(1)中的沉淀剂以1ml/L的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,滴定至母液的pH值为8,结束后,继续搅拌2小时,静止陈化24小时;

[0031] (3) 用去离子水反复冲洗步骤(2)中获得的沉淀物3次,再用无水乙醇冲洗3次,所得前驱体在100℃下干燥24小时,干燥后的前驱体粉体研磨过150目筛筛3次;

[0032] (4) 将步骤(3)中获得的前驱体经过1000℃煅烧,保温3小时,得到 Tb_2O_3 粉体;

[0033] (5) 将步骤(4)中获得的粉体成型,干压压力为25MPa,保压15秒,再进行冷等静压,压力为180MPa,保压5分钟,得到素坯;

[0034] (6) 将步骤(5)中的陶瓷素坯在真空热压炉中进行烧结,真空度 $10^{-3}Pa$,烧结温度为1500℃,升温速率为2℃/min,压力为50MPa,保温时间为3小时;

[0035] (7) 将步骤(6)中获得的磁光 Tb_2O_3 陶瓷进行抛光,最终获得透明的磁光 Tb_2O_3 陶瓷片,其晶粒尺寸小为1.2 μm ,1mm厚陶瓷光学透过率高,在1064nm处的透过率达81.1%,费尔德常数达148rad/(T·m)。

[0036] 实施例2

[0037] (1) 共沉淀法制备的 Tb_2O_3 为原料。具体在室温下,将市售99.99% Tb_2O_3 溶于浓硝酸,再将 $Tb(NO_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释0.1mol/L作为母液,添加占Tb离子摩尔量的10% $(NH_4)_2SO_4$ 的分散剂得到母液;

[0038] (2) 将碳酸氢铵和氨水按摩尔比为1:2,其中碳酸氢铵的浓度为0.5mol/L,搅拌使其充分溶解作为沉淀剂混合溶液;采用正向滴定的方法将步骤(1)中的沉淀剂以8ml/L的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,滴定至母液的pH值为7.5后结束,继续搅拌0.5小时,静止陈化12小时;

[0039] (3) 用去离子水反复冲洗步骤(2)中获得的沉淀物4次,再用无水乙醇冲洗2次,所得前驱体在150℃下干燥12小时,干燥后的前驱体粉体研磨过150目筛2次;

[0040] (4) 将步骤(3)中获得的前驱体经过1200℃煅烧,保温2小时,得到 Tb_2O_3 粉体;

[0041] (5) 将步骤(4)中获得的粉体成型,干压压力为20MPa,保压60秒,再进行冷等静压,压力为100MPa,保压10分钟,得到素坯;

[0042] (6) 将步骤(5)中的陶瓷素坯在真空热压炉中进行烧结,真空度 $2.0 \times 10^{-4}Pa$,烧结温度为1600℃,升温速率为10℃/min,压力为40MPa,保温时间0.5小时;

[0043] (7) 将步骤(6)中获得的磁光 Tb_2O_3 陶瓷进行抛光,最终获得透明的磁光 Tb_2O_3 陶瓷片,其晶粒尺寸小为3.0 μm ,1mm厚陶瓷光学透过率高,在1064nm处的透过率达80.2%,费尔德常数达152rad/(T·m)。

[0044] 实施例3

[0045] (1) 共沉淀法制备的 Tb_2O_3 为原料。具体在室温下,将纯度99.99% Tb_2O_3 溶于浓硝

酸,再将 $Tb(NO_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释 $0.25mol/L$ 作为母液,添加占 Tb 离子摩尔量的 3% $(NH_4)_2SO_4$ 的分散剂得到母液;

[0046] (2) 将碳酸氢铵和氨水按摩尔比为 $1:4$,其中碳酸氢铵的浓度为 $0.8mol/L$,搅拌使其充分溶解,作为沉淀剂混合溶液;采用正向滴定的方法将步骤(1)中的沉淀剂以 $3ml/L$ 的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,滴定至母液的 pH 值为 8.5 后结束,继续搅拌 4 小时,静止陈化 48 小时;

[0047] (3) 用去离子水反复冲洗步骤(2)中获得的沉淀物 2 次,再用无水乙醇冲洗 4 次,所得前驱体在 $50^\circ C$ 下干燥 48 小时,干燥后的前驱体粉体研磨过 150 目筛筛 4 次;

[0048] (4) 将步骤(3)中获得的前驱体经过 $900^\circ C$ 煅烧,保温 5 小时,得到 Tb_2O_3 粉体;

[0049] (5) 将步骤(4)中获得的粉体成型,干压压力为 $30MPa$,保压 30 秒,再进行冷等静压,压力为 $200MPa$,保压 8 分钟,得到素坯;

[0050] (6) 将步骤(5)中的陶瓷素坯在真空热压炉中进行烧结,真空度 $5.0 \times 10^{-5}Pa$,烧结温度为 $1450^\circ C$,升温速率为 $1^\circ C/min$,压力为 $80MPa$,保温时间为 5 小时;

[0051] (7) 将步骤(6)中获得的磁光 Tb_2O_3 陶瓷进行抛光,最终获得透明的磁光 Tb_2O_3 陶瓷片,其晶粒尺寸小为 $0.8\mu m$, $1mm$ 厚陶瓷光学透过率高,在 $1064nm$ 处的透过率达 80.6% ,费尔德常数达 $158rad/(T \cdot m)$ 。

[0052] 实施例4

[0053] (1) 共沉淀法制备的 Tb_2O_3 为原料。具体在室温下,将纯度 99.999% Tb_2O_3 溶于浓硝酸,再将 $Tb(NO_3)_3$ 溶解于去离子水中稀释 $0.2mol/L$ 作为母液,添加占 Tb 离子摩尔量的 8% $(NH_4)_2SO_4$ 的分散剂得到母液;

[0054] (2) 将碳酸氢铵和氨水按摩尔比为 $1:2.5$,其中碳酸氢铵的浓度为 $0.6mol/L$,搅拌使其充分溶解;作为沉淀剂混合溶液,采用正向滴定的方法将步骤(1)中的沉淀剂以 $4ml/L$ 的速度,缓慢滴加到母液中,同时进行搅拌,滴定至母液的 pH 值为 8 后结束,继续搅拌 2 小时,静止陈化 12 小时;

[0055] (3) 用去离子水反复冲洗步骤(2)中获得的沉淀物 4 次,再用无水乙醇冲洗 3 次,所得前驱体在 $100^\circ C$ 下干燥 12 小时,干燥后的前驱体粉体研磨过 150 目筛筛 2 次;

[0056] (4) 将步骤(3)中获得的前驱体经过 $1000^\circ C$ 煅烧,保温 2 小时,得到 Tb_2O_3 粉体;

[0057] (5) 将步骤(4)中获得的粉体成型,干压压力为 $20MPa$,保压 30 秒,再进行冷等静压,压力为 $200MPa$,保压 5 分钟,得到素坯;

[0058] (6) 将步骤(5)中的陶瓷素坯在真空热压炉中进行烧结,真空度 $3.0 \times 10^{-4}Pa$,烧结温度为 $1500^\circ C$,升温速率为 $2^\circ C/min$,压力为 $80MPa$,保温时间为 5 小时;

[0059] (7) 将步骤(6)中获得的磁光 Tb_2O_3 陶瓷进行抛光,最终获得透明的磁光 Tb_2O_3 陶瓷片,其晶粒尺寸小为 $1.3\mu m$, $1mm$ 厚陶瓷光学透过率高,在 $1064nm$ 处的透过率达 80.2% ,费尔德常数达 $145rad/(T \cdot m)$ 。