



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102976716 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210543622. X

(22) 申请日 2012. 12. 17

(71) 申请人 福建福晶科技股份有限公司

地址 350003 福建省福州市鼓楼区软件大道
89 号福州软件园 F 区 9 号楼福晶科技
园

(72) 发明人 张扬 黄凌雄 吴少凡 郑熠

(51) Int. Cl.

C04B 35/01 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,采用的方法为:在室温下,按化学计量比称取 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 ,用硝酸将其溶解并加入分散剂 $(NH_4)_2SO_4$ 和 PAA 组成混合溶液,缓慢滴入碳酸氢铵溶液中,制得前驱体并干燥;添加一定量的烧结助剂 TEOS 或二氧化硅溶胶于前驱体中球磨,干燥后过筛,煅烧获得纳米粉体;然后进行模压成型,冷等静压,真空烧结,退火,抛光处理,最终获得透明的铽镓石榴石陶瓷。本发明采用自制的高活性纳米粉体,在较低的温度下制备透明的铽镓石榴石陶瓷,工艺简单可行。

1. 一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于,制备步骤如下:

S1 按照化学计量比称取一定量的 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 , 在加热状态下溶解于硝酸中,同时添加 $(NH_4)_2SO_4$ 和 PAA 作为复合分散剂溶解在混合溶液中;

S2 将混合溶液注入到沉淀剂碳酸氢铵溶液中去,并不断搅拌,注入完成后,继续搅拌 1-6 小时;

S3 沉淀 24-48 小时后过滤,用去离子水反复冲洗过滤得到的沉淀物,再用无水乙醇清洗沉淀物;将清洗过的沉淀物在 50-65℃ 下干燥 24-48 小时得到前驱体;

S4 将前驱体研磨后和 TEOS 或 SiO_2 溶胶混合,用无水乙醇做球磨溶剂进行球磨,球磨后的前驱体在 65-85℃ 下干燥 12-24 小时,然后过 100-200 目筛;

S5 将过筛后的前驱体进行煅烧处理后继续过 100-200 目筛;

S6 过筛后的粉体在钢模中压制成型后进行等静压,退火后得到素坯,抛光之后得到铽镓石榴石透明陶瓷。

2. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S1 中 Tb_4O_7 , Ga_2O_3 与硝酸比值为 1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S2 的滴定方式为反向滴定法,滴定速率 $\leq 10ml/min$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于步骤 S4 中正硅酸乙酯或二氧化硅溶胶为前驱粉体 0.5-2wt%,球磨介质与无水乙醇质量为前驱体的 100-250%,球磨 4-6h,转速 200-300r/min。

5. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S5 煅烧处理先于 600-750℃ 下恒温 3-6 小时,在升温到 900-1200℃ 区间恒温 8-12 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S5 煅烧处理中从室温到 600℃ 这一区间处于排胶阶段,升温速度小于 150℃/h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S6 等静压的压力为 150-300MPa。

8. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S6 退火的环境真空度高于 $10^{-3}Pa$,环境温度为 1400-1550℃。

9. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于所述步骤 S6 退火过程中,提高烧结环节的真空度,真空度高于 $10^{-4}Pa$,陶瓷烧结后温度降到 1200-1350℃,直接在空气中退火 10 小时以上。

10. 根据权利要求 1 所述的一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于原料也可以是使用 $Ga(NO_3)_3$, $GaCl_3$ 和 $Tb(NO_3)_3$, $TbCl_3$ 等可溶性金属盐直接溶解混合;碳酸氢铵为金属离子总摩尔质量的 4-10 倍,溶液体积为金属离子混合溶液体积的 1-5 倍。

一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷制备领域,具体是一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法。

技术背景

[0002] 铽镓石榴石是铽镓石榴石($Tb_3Ga_5O_{12}$)的简称,它的单晶属于立方晶系,具有石榴石结构。铽镓石榴石是现今用于制作法拉第旋光器与隔离器的最佳磁光材料,适用波长400-1100nm(不包括470-500nm),在光纤通信、光信息处理系统、光纤传感以及精密光学测量系统中具有重要的作用。

[0003] 铽镓石榴石在磁光应用中表现出优良的综合性能,与其它常用的磁光材料相比较,如YIG(钇铁石榴石)晶体,YIG是一种优良的磁光材料,尽管其维尔德常数远高于铽镓石榴石,但在可见光及近红外区域,它的透过率低下、激光损伤阈值较差以及难以获得应用级别的晶体限制了它的实际应用,而铽镓石榴石具有高光学质量,优良的激光损伤阈值,因而成为制作宽波段、可调谐,高功率激光光隔离器的优秀材料。具有磁光效应的磁光玻璃是制作法拉第旋光器的一类重要材料,可实现宽波段激光输出控制,是高性能大口径法拉第旋转原件不可替代的材料,铽镓石榴石与之相比,具有明显的优势:1、维尔德常数是铽玻璃的2倍。2、热导率比磁光玻璃大。3、光损耗低于磁光玻璃。4、光学畸变小,适合平均功率更高的应用。开发大尺寸高质量的铽镓石榴石透明陶瓷,有助于进一步提高大口径法拉第旋转元件的性能,在提高强激光的高功率输出方面具有重要意义。

[0004] 用于法拉第旋光器的铽镓石榴石材料为单晶体或陶瓷体,这两种形态的光学性能相差不大。铽镓石榴石单晶体与陶瓷体相比较,晶体在生长过程中,面临着严重的组分挥发问题,由于组成偏离化学计量比得不到及时修正,使得制备大尺寸,高质量的单晶材料难以实现,即使国内外的科研人员针对此问题也已进行了一系列的研究与改善,如中国专利申请号:200610025643.7;200380100243.2;200410089075.8,美国专利(US Patent 6,464,777),但均未能很好的解决该问题,难以生长出大尺寸,高质量的单晶;铽镓石榴石透明陶瓷则不存在组分挥发的问题,且制备工艺简单,成本较低,能够根据器件的要求制成所需的尺寸和形状。

发明内容

[0005] 本发明是通过以下技术方法实现的:一种铽镓石榴石透明陶瓷的制备方法,其特征在于,制备步骤如下:S1按照化学计量比称取一定量的 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 ,原料也可以是使用 $Ga(NO_3)_3$, $GaCl_3$ 和 $Tb(NO_3)_3$, $TbCl_3$ 等可溶性金属盐直接溶解混合;碳酸氢铵为金属离子总摩尔质量的4-10倍,溶液体积为金属离子混合溶液体积的1-5倍,在加热状态下溶解于硝酸中,同时添加 $(NH_4)_2SO_4$ 和PAA作为复合分散剂溶解在混合溶液中; Tb_4O_7 , Ga_2O_3 与硝酸比值为1:1;

S2将混合溶液注入到沉淀剂碳酸氢铵溶液中去,并不断搅拌,注入完成后,继续搅拌1-6小时;注入方式为反向滴定法,滴定速率 $\leq 10ml/min$;

S3 沉淀 24-48 小时后过滤,用去离子水反复冲洗过滤得到的沉淀物,再用无水乙醇清洗沉淀物;将清洗过的沉淀物在 50-65℃ 下干燥 24-48 小时得到前驱体;

S4 将前驱体研磨后和 TEOS 或 SiO_2 溶胶混合,用无水乙醇做球磨溶剂进行球磨,球磨后的前驱体在 65-85℃ 下干燥 12-24 小时,然后过 100-200 目筛;正硅酸乙酯或二氧化硅溶胶为前驱粉体 0.5-2wt%,球磨介质与无水乙醇质量为前驱体的 100-250%,球磨 4-6h,转速 200-300r/min;

S5 将过筛后的前驱体进行煅烧处理后继续过 100-200 目筛;煅烧处理先于 600-750℃ 下恒温 3-6 小时,在升温到 900-1200℃ 区间恒温 8-12 小时;从室温到 600℃ 这一区间处于排胶阶段,升温速度小于 150℃/h;

S6 过筛后的粉体在钢模中压制成型后进行等静压,等静压的压力为 150-300MPa,退火后得到素坯,退火的环境真空度高于 10^{-3}Pa ,环境温度为 1400-1550℃,抛光之后得到铽镱石榴石透明陶瓷。

[0006] 本发明制备的铽镱石榴石透明陶瓷可以广泛用在光通信,光信息处理系统、光学传感以及精密光学测量系统等。本发明采用了反向滴定方式制备铽镱石榴石纳米粉体,在制备过程中采用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 PAA 作为复合分散剂,减少了前驱体以及前驱体在煅烧过程中的团聚现象,同时采用正硅酸乙酯或二氧化硅溶胶作为助烧结剂,通过球磨将它们均匀地与前驱体混合,再进行煅烧,制备出来的粉体比表面积大,团聚少,无杂相,具有较高的烧结活性,之后采用真空烧结方式,在较低的温度下制备了透明的铽镱石榴石陶瓷,工艺流程简单,易于操作,制备的透明陶瓷具有优良的光学性能。

具体实施方式

[0007] 实施例 1:按照 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的化学计量比称取 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 ,用 1:1 的硝酸将它们溶解配成溶液并除去多余的酸, Ga^{3+} 离子浓度为 0.2mol/L。同时添加金属离子摩尔总量的 10% 的硫酸铵和 0.5% 的 PAA 作为分散剂;将碳酸氢铵用去离子水配成溶液,碳酸氢铵为金属离子总摩尔量的 8 倍,体积为金属离子混合溶液体积的 3 倍,并使其溶解完全;采用反向滴定的方式,在室温下,将配置好的溶液以 $\leq 10\text{ml/min}$ 的速度缓慢滴加到碳酸氢铵中去,进行搅拌。反向滴定生成的前驱体呈絮状沉淀,具有较大的比表面积,由于添加了硫酸铵和 PAA 作分散剂,这种前驱体经过煅烧后,能够获得团聚较少的颗粒,具有较高的活性,有利于透明陶瓷的制备。滴定完成后,继续搅拌 4 小时,使反应完全,然后沉淀 24 小时,用去离子水冲洗离心得到的沉淀物 5 次,除去反应中的副产物硝酸铵以及可能剩余碳酸氢铵,再用无水乙醇清洗沉淀物 3 次,尽可能除去沉淀物中的水分,减少干燥过程中可能出现的硬团聚。将用无水乙醇清洗过 3 次的沉淀物在 50℃ 下干燥 48 小时,将干燥的前驱体和质量比为前驱体 1.0wt% 的正硅酸乙酯混合,然后用无水乙醇做球磨溶剂,无水乙醇质量为前驱体粉末的 150%,球料比 4:1,磨球填充率为 40%,球磨 4 小时,转速为 250r/min,球磨后的前驱体在 60℃ 下干燥 24 小时,然后过 200 目筛,对过筛后的前驱体进行煅烧处理,以小于 150℃/min 的速率升温到 700℃,保温 4 小时,然后升温至 1200℃,保温 8 小时,将煅烧后粉体过 100 目筛,将过筛后的粉体在钢模中初压成型,然后经过 300MPa 冷等静压进一步致密化,得到素坯,将素坯在真空度高于 10^{-3}Pa ,1550℃ 下恒温 10 小时,然后退火 30 小时,抛光之后,最终得到透明陶瓷。

[0008] 实施例 2 :按照化学组成 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 称取 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 , 用 1 : 1 的硝酸将它们溶解配成溶液并除去多余的酸, Ga^{3+} 离子浓度为 0. 1mol/L。同时添加金属离子摩尔总量的 15% 的硫酸铵和 0. 4%PAA 作为分散剂 ;将碳酸氢铵用去离子水配成溶液, 碳酸氢铵为金属离子总摩尔量的 6 倍, 体积为金属离子混合溶液体积的 2 倍, 并使其溶解完全 ;采用反向滴定的方式, 在室温下, 将配置好的溶液以 $\leq 10ml/min$ 的速度缓慢滴加到碳酸氢铵中去, 进行搅拌。反向滴定生成的前驱体呈絮状沉淀, 具有较大的比表面积, 由于添加了硫酸铵和 PAA 作为分散剂, 这种前驱体经过煅烧后, 能够获得团聚较少的颗粒, 具有较高的活性, 有利于透明陶瓷的制备。滴定完成后, 继续搅拌 4 小时, 使反应完全, 然后沉淀 24 小时, 用去离子水冲洗离心得到的沉淀物 4 次, 除去反应中的副产物硝酸铵以及可能剩余碳酸氢铵, 再用无水乙醇清洗沉淀物 2 次, 尽可能除去沉淀物中的水分, 减少干燥过程中可能出现的硬团聚。将用无水乙醇清洗过 2 次的沉淀物在 $60^{\circ}C$ 下干燥 48 小时, 将干燥的前驱体和质量比为前驱体 1. 0wt% 的正硅酸乙酯混合, 然后用无水乙醇做球磨介质, 无水乙醇质量比为前驱体粉末的 150%, 球料比 4 : 1, 磨球填充率为 40%, 球磨 4 小时, 转速为 200r/min, 球磨后的前驱体在 $65^{\circ}C$ 下干燥 24 小时, 然后过 200 目筛, 对过筛后的前驱体进行煅烧处理, 以小于 $150^{\circ}C/min$ 的速率升温到 $700^{\circ}C$, 保温 4 小时, 然后升温至 $1000^{\circ}C$, 保温 8 小时, 将煅烧后粉体继续过 100 目筛, 将过筛后的粉体在钢模中初压成型, 然后经过 300MPa 冷等静压进一步致密化, 得到素坯, 将素坯在真空度高于 $10^{-3}Pa$, $1500^{\circ}C$ 下恒温 10 小时, 然后退火 24 小时, 抛光之后, 最终得到透明陶瓷。

[0009] 实施例 3 :按照化学组成 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 称取 $Ga(NO_3)_3$ 和 $Tb(NO_3)_3$, 用去离子水将它们溶解配成溶液, Ga^{3+} 离子浓度为 0. 15mol/L。同时添加金属离子摩尔总量的 20% 的硫酸铵和 0. 3% 的 PAA 作为分散剂 ;将碳酸氢铵用去离子水配成溶液, 碳酸氢铵为金属离子总摩尔量的 5 倍, 体积为金属离子混合溶液体积的 1. 5 倍, 并使其溶解完全 ;采用反向滴定的方式, 在室温下, 将配置好的溶液以 $\leq 5ml/min$ 的速度缓慢滴加到碳酸氢铵中去, 进行搅拌。反向滴定生成的前驱体呈絮状沉淀, 具有较大的比表面积, 由于添加了硫酸铵作为分散剂, 这种前驱体经过煅烧后, 能够获得团聚较少的颗粒, 具有较高的活性, 有利于透明陶瓷的制备。滴定完成后, 继续搅拌 4 小时, 使反应完全, 然后沉淀 24 小时, 用去离子水冲洗离心得到的沉淀物 4 次, 除去反应中的副产物硝酸铵以及可能剩余碳酸氢铵, 再用无水乙醇清洗沉淀物 2 次, 尽可能除去沉淀物中的水分, 减少干燥过程中可能出现的硬团聚。将用无水乙醇清洗过 2 次的沉淀物在 $60^{\circ}C$ 下干燥 48 小时, 将干燥的前驱体和质量比为前驱体 1. 0wt% 的正硅酸乙酯混合, 然后用无水乙醇做球磨介质, 无水乙醇质量比为前驱体粉末的 150%, 球料比 4 : 1, 磨球填充率为 40%, 球磨 4 小时, 转速为 200r/min, 球磨后的前驱体在 $65^{\circ}C$ 下干燥 24 小时, 然后过 200 目筛, 对过筛后的前驱体进行煅烧处理, 以小于 $150^{\circ}C/min$ 的速率升温到 $700^{\circ}C$, 保温 4 小时, 然后升温至 $900^{\circ}C$, 保温 8 小时, 将煅烧后粉体继续过 100 目筛, 去过筛后的粉体在钢模中初压成型, 然后经过 300MPa 冷等静压进一步致密化, 得到素坯, 将素坯在真空度高于 $10^{-3}Pa$, $1450^{\circ}C$ 下恒温 10 小时, 然后退火 24 小时, 抛光之后, 最终得到透明陶瓷。