

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 438774 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **438774**(22) Data zgłoszenia: **2021.08.19**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.20 BUP 08/2023**

(51) MKP:

C04B 35/50 (2006.01)**C04B 35/626** (2006.01)**C04B 35/64** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**UNIwersytet PEDAGOGICZNY
IM. KOMISJI EDUKACJI NARODOWEJ
W KRAKOWIE, Kraków, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**ANDRZEJ KRUK, Kraków, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL**

(74) Pełnomocnik:

Andrzej Stachowski, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Przeźroczysty materiał ceramiczny na podstawie tlenku itru domieszkowanej parą pierwiastków z grupy ziem rzadkich

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest przeźroczysty materiał ceramiczny na osnowie tlenku itru domieszkowanej jonami pary pierwiastków ziem rzadkich, o przeźroczystości dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni co najmniej 60% przed obróbką powierzchni, stałej Verdetą dla tego widma przynajmniej 80 rad /T•m, który charakteryzuje się tym, że jest produktem procesu, w którym proszek tlenku itru, zawierający cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów, a korzystnie 0,01–10 mikrometrów, miesza się ze związkami dwóch (pary) metali ziem rzadkich, stanowiących domieszki wybrane z grupy obejmującej: neodym, prazeodym, dysproz, erb, cer, samar, terb, iterb, lantan, tul, holm, w formie proszku zawierającego cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów, a korzystnie 0,01–10 mikrometrów, stosując domieszki w takiej ilości, że ich łączna ilość nie przekracza 0,35 mola substancji, zaś ilość każdej z pojedynczych domieszek nie przekracza 0,2 mola substancji, formuje się tej mieszaniny wypraskę, korzystnie przez prasowanie mechaniczne w formie pod naciskiem jednoosiowym, zwłaszcza od 10 do 25 MPa, doprowadza się otrzymaną wypraskę do całkowitego stanu ciekłego w atmosferze przepływającego wokół wypraski gazu obojętnego, korzystnie argonu, stosując łuk plazmy zainicjowany wyładowaniem elektrycznym, a następnie obniża się przez czas do 20 min. temperaturę stopionego materiału utrzymując działanie łuku, po czym po zgaszeniu łuku materiał chłodzi się w atmosferze gazu obojętnego przez kontrolowany czas, wynoszący do 140 minut, aż do osiągnięcia przez materiał temperatury 300 C, korzystnie przy zmiennej szybkości chłodzenia. Materiał ceramiczny według wynalazku może znaleźć zastosowanie w przemyśle jako materiał optyczny, bądź magnetoptyczny, zwłaszcza do wytwarzania izolatorów optycznych, cyrkulatorów optycznych i rotatorów Faradaya, do sterowania wiązką światła w sieciach światłowodowych lub układach optycznych pracujących z laserem dużej i średniej mocy, a także do wytwarzania wzierników pieców wysokotemperaturowych i komór spalania.

Przeźroczysty materiał ceramiczny na osnowie tlenku itru domieszkowanej parą pierwiastków z grupy ziem rzadkich

Przedmiotem wynalazku jest materiał ceramiczny na osnowie tlenku itru (Y_2O_3) podwójnie domieszkowanej pierwiastkami (tj. domieszkowanej parą pierwiastków) z grupy ziem rzadkich: neodymu (Nd), terbu (Tb), dysprozu (Dy), erbu (Er), iterbu (Yb), lantanu (La), samaru (Sm), ceru (Ce), prazeodymu (Pr), tulu (Tm), holmu (Ho), gadolinu (Gd), który jest przeźroczysty dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni co najmniej 60%, ma stałą Verdetta malejącą dla tego widma w zakresie co najmniej 80 rad/T·m, który może znaleźć zastosowanie w przemyśle jako materiał magnetoptyczny, zwłaszcza do wytwarzania; izolatorów optycznych, cyrkulatorów optycznych i rotatorów Faradaya, używanych do sterowania wiązką światła w sieciach światłowodowych lub układach optycznych pracujących z laserami dużej i średniej mocy, tj. powyżej 3 MW, a także jako materiał optyczny do wytwarzania wzierników pieców wysoko – temperaturowych i komór spalania.

Znane są metody otrzymywania spieków przeźroczystej ceramiki, których istota polega na spiekaniu wyjściowych proszków różnymi metodami.

Przykładowo, stosowane są sposoby otrzymywania przeźroczystych materiałów ceramicznych na osnowie tlenku itru, metodami spiekania proszków tlenku itru w próżni (rzędu 10^{-3} Pa) w zakresie temperatur około 1600-1900°C przez 10-20 godzin.

Znane są także inne metody spiekania proszków tlenku itru, jak: samo rozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (SHS), spiekanie na gorąco pod ciśnieniem (HIP), spiekanie pod ciśnieniem (HP-HT).

Znana jest z publikacji A. Kruk, *Optical and structural properties of arc melted Ce or Pr –doped Y_2O_3 transparent ceramics*, Ceramics International, Volume 43, Issue 18, 15 December 2017, Pages 16909-16914, metoda otrzymywania przeźroczystej ceramiki czystego Y_2O_3 oraz Y_2O_3 domieszkowanego cerem albo prazeodymem poprzez topienie wyjściowego nieufornowanego proszku w łuku plazmy. W pracy tej pokazano wybrane wyniki domieszkowania osnowy cerem albo prazeodymem i ich wpływ na właściwości magnetoptyczne ceramiki Y_2O_3 .

Znana jest też praca I.Benammar, R.Salhi, J.-L. Deschanvres, R. Maalej, *The effect of rare earth element (Er, Yb) doping and heat treatment on suspension stability of Y_2O_3 nanoparticles elaborated by sol-gel method*, Journal of Materials Research and Technology, 9, 6, 2020, 12634-12642) w której opisano syntezę proszku na osnowie Y_2O_3

domieszkowanej jonami Er^{3+} , Yb^{3+} . Proszek otrzymano metodą zol-żel z wykorzystaniem autoklawu. Ziarna były wielkości nanometrycznej.

W innej pracy F. L. Chawarambwa, T. Ern, P. Kunihiro, K. Masaharu, S. Kazunari, K. Naholtgaki, D. Nakamura, *Synthesis of Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped Y₂O₃ nanoparticles and its application to dye sensitized solar cells*, Journal of Molecular Structure, 1228, 2021, 129479 opisano syntezę nanoproszku na osnowie Y_2O_3 domieszkowanej jonami Ho^{3+} , Yb^{3+} . Do otrzymania tego proszku wykorzystano metodę współstrącania.

R. Bao przedstawił wyniki prac badawczych nad włóknem krystalicznym Y_2O_3 domieszkowanym jonami Er^{3+} , Yb^{3+} . Materiał został otrzymany metodą LHGP (ang. Laser-heated pedestal growth). Renjie Bao, Ni An, Linhua Ye, Li-Gang Wang, *(Wide-range temperature sensor based on enhanced up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ crystal fiber*, Optical Fiber Technolog, 2019, 5, 101989.

W opisie patentowym US 3545987A ujawniono sposób wytwarzania wysokiej gęstości ceramicznych produktów na osnowie tlenku itru, zawierającej 2-15 % mol. tlenku wybranego z grupy składającej się z tlenku toru (ThO_2), cyrkonu (ZrO_2), hafnu (HfO_2) lub ich kombinacji. Te produkty są zasadniczo przezroczyste i wykazują przepuszczalność liniową na 1 mm grubości, nie mniejszą niż 10% całej energii promieniowania dla wszystkich fal w zakresie długości od ok. 0,25 mikrometra do 8,0 mikrometra i co najmniej 60% przepuszczalność całkowitą dla tych długości fal.

Sposób polega na wytworzeniu mieszaniny proszków tlenku itru i domieszek. Tak zestawioną mieszaninę zagęszcza się w ciągu 5-10 minut od zmieszania proszków, prasując mieszaninę izostatycznie przy ciśnieniu 10000 do 50000 psi (ok. 68 do 345 MPa) w formie, bez użycia środków wiążących lub smarujących, otrzymując po prasowaniu półprodukt. Dalszym etapem procesu wytwarzania przezroczystej ceramiki na bazie tlenku itru jest operacja spiekania w atmosferze wodoru. Generalnie stosuje się temperatury 2000-2300°C podczas tego zagęszczania półproduktu. Spiekanie jest możliwe do przeprowadzenia w piecach elektrycznych o molibdenowych taśmach oporowych. Półprodukty są podnoszone do temperatury spiekania z prędkością 20-200°C/min., a na koniec procesu spiekania są chłodzone z podobną prędkością. Pełna gęstość ceramiki jest zwykle uzyskiwana przy spiekaniu w temperaturze 2000°C przez 1 godz., jednak odmienne warianty czasu spiekania w temperaturach 2000-2300°C też są efektywne. Gdy operacja spiekania jest prowadzona w atmosferze wodoru, to materiał ceramiczny jest zredukowany, a efekt ten jest utrzymywany podczas chłodzenia produktu, chyba że podjęto kroki aby zapewnić obecność tlenu w czasie gdy produkty znajdują się w temperaturze powyżej 1200°C.

Wynalazek według opisu patentowego KR 101951799B1 dotyczy sposobu i urządzenia do wytwarzania polikrystalicznej przezroczystej ceramiki z tlenku itru.

Sposób obejmuje: etap mieszania surowca polegający na mieszanii dodatku spiekalniczego z odważoną ilością tlenku itru (Y_2O_3) w celu utworzenia mieszaniny surowców; etap spiekania polegający na poddaniu zmieszanego surowca obróbce iskrowej plazmą wyładowczą w celu utworzenia spieczonej bryły; etap obróbki cieplnej polegający na obróbce cieplnej spieczonej bryły poddanej obróbce plazmą wyładowczą. Według tego wynalazku, polikrystaliczne przezroczyste materiały ceramiczne z tlenku itru o wysokiej przepuszczalności mogą być wytwarzane w krótkim czasie.

Opis patentowy RU 2685305 C1 ujawnia sposób wytwarzania nowych przezroczystych skonsolidowanych materiałów funkcjonalnych (tj. polikrystalicznej przezroczystej ceramiki) o wysokich parametrach mechanicznych dla fotoniki i sprzętu laserowego.

Sposób otrzymywania przezroczystej ceramiki z granatu itrowo-glinowego (YAG) domieszkowanego neodymem polega na otrzymywaniu nanoproszku YAG domieszkowanego neodymem z jego suszeniem, a następnie iskrowe spiekane plazmowe pod ciśnieniem zewnętrznym.

Sposób obejmuje połączenie, poprzez wysokoenergetyczne mielenie w etanolu wyjściowych proszków, tlenków YO, NdO i AlO dla stworzenia zbliżonego do stechiometrycznego układu proszkowego YAG ze stosunkiem YO : NdO : AlO jak 1: 2,5–1: 6, przy średniej wielkości cząstek w zakresie 50–500 nm, suszenie w temperaturze 60–80°C przez 24–48 godzin, po czym granulowanie proszku przez sito o efektywnej wielkości oczek 75 µm, a następnie kalcynację w atmosferze powietrza w temperaturze 600–800°C przez 2–4 godziny. Kalcynację układu proszkowego YAG przeprowadza się przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 2,5°C/min. Tak uzyskany materiał jest podgrzewany iskrowym wyładowaniem plazmowym pod ciśnieniem zewnętrznym 30 MPa z prędkością 100°C/min do 1000°C, a następnie z prędkością 30°C/min do 1350°C i utrzymywany w tej temperaturze i ciśnieniu przez 5–10 minut. Następnie uzyskaną próbkę wygrzewa się w atmosferze powietrza przez 1 godzinę w temperaturze 900°C i chłodzi z szybkością chłodzenia - odpowiednio 200°C/h i 400°C/h.

Wynalazek umożliwia uzyskanie jednofazowej przezroczystej ceramiki YAG: Nd (do 4%), o średniej wielkości ziarna 500–700 nm, mikrotwardości 14–15 GPa i współczynnika liniowej transmisji optycznej 70–75% w zakresie widzialnym długości fal.

W opisie zgłoszenia patentowego WO 2017133050A1 ujawniono dwustopniowy sposób spiekania ciśnieniowego w celu otrzymania przezroczystego ceramicznego elementu z tlenku itru. Sposób obejmuje następujące etapy: (1) syntezę nanoceramicznego proszku tlenku itru o wysokiej czystości w procesie odwrotnego współstrącania; (2) spiekanie przygotowanego nanoproszku tlenku itru w procesie spiekania iskrowo-plazmowego, z dwuetapowym zwiększaniem ciśnienia; oraz (3)

obróbka następcza po procesie spiekania plazmą iskrową, obejmująca usunięcie próbki, wyżarzanie próbki oraz szlifowanie i polerowanie próbki w celu uzyskania przezroczystego elementu ceramicznego z tlenku itru jako produktu końcowego. Zaprezentowana metoda spiekania ciśnieniowego dla wytworzenia przezroczystego elementu ceramicznego z tlenku itru wykorzystuje w pierwszej kolejności przygotowanie, metodą odwrotnego współstrącania, nanoproszku tlenku itru o mniejszej i jednolitej wielkości cząstek, a następnie proces spiekania iskrowo-plazmowego z dwuetapowym zwiększaniem ciśnienia, w celu wytworzenia przezroczystego ceramicznego elementu z tlenku itru o dużej zwartości, jednolitej wielkości cząstek i doskonałej wydajności. Wytworzony przezroczysty element ceramiczny z tlenku itru ma wytrzymałość przekraczającą 400 MPa i przezroczystość wyższą niż 60%.

W literaturze patentowej nie znaleziono rozwiązań odnoszących się do przezroczystej ceramiki na podstawie tlenku itru domieszkowanej jonami pary pierwiastków z grupy ziem rzadkich, wybranych spośród: neodymu (Nd), terbu (Tb), erbu (Er), iterbu (Yb), lantanu (La), gadolinu (Gd), samaru (Sm), ceru (Ce), prazeodymu (Pr), dysprozu (Dy), tulu (Tm), holmu (Ho), otrzymywanej metodą topienia proszków w łuku plazmy.

W publikacji Instytutu Badań Jądrowych: Raport „P” nr 1449/XVIII/PP/C, pt. „Przegląd prac Zakładu w dziedzinie przemysłowych zastosowań plazmy niskotemperaturowej 1961-1971”, wyd. Instytut Badań Jądrowych, Warszawa 1973, str.16 i 34-38 wskazano na możliwość topienia w łuku plazmy niskotemperaturowej metali, materiałów ceramicznych oraz wszystkich ciał stałych, których temperatura topnienia nie przekracza 4000°C, a także produkcji kryształów metodą podobną do metody Verneil'a. Zwrócono przy tym uwagę na niekorzystne zjawisko wydmuchiwania stopionego materiału przez dynamicznie oddziaływujący strumień plazmy. Metodą tą topiono w Instytucie m.in. tlenki cyrkonu, hafnu, węgliku wolframu i tantalu, borki cyrkonu. Opisano także piece plazmowe łukowe (plazmotrony) do topienia materiałów metalowych i ceramicznych w atmosferze ochronnej, które mają komorę z elektrodą o wolframowej wkładce i przeciwelektrodę w postaci chłodzonej metalowej miski na stopiony materiał. Wskazano ponadto na możliwość zastosowania w laboratoriach oraz w przemyśle łukowych pieców plazmowych do produkcji specjalnych gatunków szkła, np. szkła neodymowego czy itrowego.

Znane są z praktyki dwie główne grupy zastosowań techniki topienia materiałów w łuku plazmy (PAM, APM – ang. Plasma Arc Melting, Arc Plasma Melting) względem, których dokonywany jest podział. Pierwszą grupę stanowi użycie PAM w zastosowaniach analitycznych (spektrometria), a drugą wykorzystanie PAM do zastosowań technologicznych w przemyśle (technologie chemiczne i materiałowe).

Sposób wytwarzania różnego typu ceramiki oparty o metodę topienia w łuku plazmy (PAM, APM, plasma arc melting) jest znany i wykorzystywany w przemyśle przy modyfikacji powierzchni poprzez osadzanie na niej cienkich warstw ceramicznych, wytwarzaniu proszków, wytrawianiu, plazmowym, oczyszczaniu gazów i ścieków, termicznej utylizacji odpadów.

Głównym źródłem plazmy dla celów technologicznych są wyładowania elektryczne. Za moment uzyskania plazmy uznaje się stan, w którym nastąpiły zmiany właściwości fizycznych gazu, tj. następuje przewodnictwo elektryczne. Prąd wejściowy konieczny do otrzymania łuku elektrycznego wynosi zwykle około 35 do 60 A.

Znane plazmotrony (plazmowe piece łukowe) przemysłowe i doświadczalne pracują zazwyczaj przy napięciu łuku 20 do 50 V, czasem do 70 V i prądach rzędu kilkudziesięciu do kilku tysięcy amperów.

Wiadomo, że właściwości mechaniczne, optyczne i magnetoptyczne ceramiki przezroczystej otrzymywanej metodami spiekania proszków można modyfikować przez domieszkowanie osnowy jonami pierwiastków metali ziem rzadkich, takich jak np: Ce, Pr, Nd, Er, Tb, La, Sm, Dy. Zawartość domieszek w spiekany materiał ceramiczny wynosi dla pojedynczej domieszki zazwyczaj od 0,01 do 0,1 mola produktu, przy czym łączna zawartość domieszek zwykle nie przekracza 0,1 – 0,2 mola. Szczególnie istotne właściwości uzyskuje się poprzez domieszkowanie odpowiednio dobraną parą jonów, które ujawniają nowe szczególnie interesujące właściwości optyczne i magnetoptyczne.

Podstawową niedogodnością sposobów otrzymywania przezroczystej ceramiki, zarówno domieszkowanej jak i niedomieszkowanej, metodą tradycyjnego spiekania proszków jest skomplikowany proces technologiczny, ponieważ wymaga dwuetapowego dogęszczenia wsadu w celu uformowania gęstych wyprasek. Pierwsze prasowanie polega na nadaniu kształtów półfabrykatowi, drugie na dogęszczeniu materiału. Sam proces spiekania jest relatywnie długi ponieważ trwa on 10-20 godzin, a dodatkowo konieczne jest doliczenie czasu na dojście do temperatury spiekania i schłodzenie otrzymanego produktu. Wymagany jest także proces dekoloryzacji ciemnej barwy produktu otrzymanego w procesie spiekania, poprzez dodatkowe wygrzewanie spieku w atmosferze powietrza.

Z kolei zasadniczą niedogodnością przezroczystych monokryształów, zarówno domieszkowanych jak i niedomieszkowanych, jest struktura, rzutująca na niejednorodność (anizotropię) właściwości magnetoptycznych w objętości całego elementu, co ogranicza zakres stosowania tak wytworzonego materiału w technikach laserowych i światłowodowych do niewielkich wymiarowo elementów, nadających się do zastosowania dla wiązki świetlnej o małej mocy i wąskim promieniu wiązki. W przypadku konieczności wytworzenia z takiej ceramiki elementu magnetoptycznego o większej powierzchni,

niezbędnej do sterowania wiązką świetlną średniej czy dużej mocy (np. rzędu 1 MW), zachodzi konieczność mechanicznego łączenia ze sobą szeregu małych elementów magnetoptycznych z tej ceramiki, dobieranych w procesie żmudnego selekcjonowania ich pod kątem posiadania takich samych wymaganych parametrów magnetoptycznych (stałej Verdet).

Celem wynalazku jest dostarczenie przezroczystego materiału ceramicznego na podstawie tlenku itru, domieszkowanej jonami pary pierwiastków ziem rzadkich wybranych spośród: neodymu, terbu, dysprozu, erbu, iterbu, lantanu, samaru, ceru, prazeodymu, tulu, holmu, gadolinu, który wykazuje izotropowe właściwości optyczne i magnetoptyczne, pozwalające łączyć wytworzone z niego elementy addytywnie, bez konieczności selekcji pod kątem ich właściwości magnetoptycznych, uzyskując element magnetoptyczny o dowolnie dużej powierzchni i zadanym kształcie, a przy tym o jednorodnych parametrach użytkowych (jednakowej stałej Verdet) na całej powierzchni, czego nie daje się w praktyce osiągnąć przy wykorzystywaniu elementów przezroczystych, wytwarzanych metodami krystalizacji (np. metodą Czochralskiego, czy Bridgmana-Stockbargera).

Kolejnym celem wynalazku jest dostarczenie przezroczystego materiału ceramicznego na podstawie tlenku itru, domieszkowanej jonami pary pierwiastków ziem rzadkich, którego właściwości magnetoptyczne zostały by zmodyfikowane domieszkami jonów pary metali ziem rzadkich wybranych spośród: neodymu, terbu, dysprozu, erbu, iterbu, lantanu, samaru, ceru, prazeodymu, tulu, holmu, gadolinu, w tym kierunku, by materiał ceramiczny uzyskał właściwości sensora luminescencyjnego lub scyntylicyjnego, oraz ewentualnie by materiał ceramiczny przez domieszkowanie uzyskał zadaną, określoną barwę, co pozwoliło by na zastosowanie go ze względu na funkcję dekoracyjną lub ostrzegawczą.

Dalszym celem wynalazku jest osiągnięcie możliwości nadawania kształtu produktowi w postaci przezroczystej ceramiki gdy jest ona jeszcze w fazie ciekłej w trakcie trwania procesu obróbki termicznej.

Zgodnie z wynalazkiem, przezroczysty materiał ceramiczny na podstawie tlenku itru domieszkowanej jonami pary pierwiastków ziem rzadkich, o przezroczystości dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni co najmniej 60% przed obróbką powierzchni, stałej Verdet dla tego widma przynajmniej 80 rad/T·m, charakteryzuje się tym, że jest produktem procesu, w którym proszek tlenku itru, zawierający cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów, a korzystnie 0,01 – 10 mikrometrów, miesza się ze związkami dwóch (pary) metali ziem rzadkich, stanowiących domieszki wybrane z grupy obejmującej: neodym, prazeodym, dysproz, erb, cer, samar, terb, iterb, lantan, tul, holm gadolinu, w formie proszku zawierającego cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej

100 mikrometrów, a korzystnie 0,01 – 10 mikrometrów, stosując domieszki w takiej ilości, że ich łączna ilość nie przekracza 0,35 mola substancji, zaś ilość każdej z pojedynczych domieszek nie przekracza 0,2 mola substancji, formuje się tej mieszaniny wypraskę, korzystnie przez prasowanie mechaniczne w formie pod naciskiem jednoosiowym, zwłaszcza od 10 do 25 MPa, doprowadza się otrzymaną wypraskę do całkowitego stanu ciekłego w atmosferze przepływającego wokół wypraski gazu obojętnego, korzystnie argonu, stosując łuk plazmy zainicjowany wyładowaniem elektrycznym, a następnie obniża się przez czas do 20 min. temperaturę stopionego materiału utrzymując działanie łuku, po czym po zgaszeniu łuku materiał chłodzi się w atmosferze gazu obojętnego przez kontrolowany czas, wynoszący do 140 minut, aż do osiągnięcia przez materiał temperatury 300°C, korzystnie przy zmiennej szybkości chłodzenia, wynoszącej około 300°C/s w początkowej fazie chłodzenia materiału do 900°C, a następnie szybkości około 100°C/s, aż do schłodzenia materiału do 300°C.

Według wynalazku, jako związki metali stanowiących parę domieszek stosuje się ich tlenki lub azotany.

Według wynalazku, osnowę domieszkuje się związkami iterbu i erbu, przy czym korzystnie ilość iterbu wynosi 0,01 mola substancji, a erbu 0,04 mola substancji.

Według wynalazku, osnowę domieszkuje się związkami lantanu i neodymu, przy czym korzystnie ilość lantanu wynosi 0,15 mola substancji, a neodymu 0,2 mola substancji.

Według wynalazku, osnowę domieszkuje się związkami tulu i holmu, przy czym korzystnie ilość tulu wynosi 0,1 mola substancji, a holmu 0,1 mola substancji.

Według wynalazku, osnowę domieszkuje się związkami samaru i terbu, przy czym korzystnie ilość samaru wynosi 0,06 mola substancji, a terbu 0,14 mola substancji.

Według wynalazku, osnowę domieszkuje się związkami terbu i dysprozu, przy czym korzystnie ilość terbu wynosi 0,05 mola substancji, a dysprozu 0,05 mola substancji.

Korzystnie, wypraskę przed stopieniem w łuku plazmy poddaje się wstępnemu spiekaniu w zakresie temperatur od 1000 do 1200°C, w powietrzu atmosferycznym przez czas 10 – 12 godz.

Korzystnie, wypraskę przed stopieniem w łuku plazmy poddaje się izostatycznemu prasowaniu na zimno przy ciśnieniu rzędu 150 - 300 MPa, korzystnie 200 MPa.

Korzystnie, przed stopieniem materiał umieszcza się w chłodzonym metalowym tyglu, stanowiącym formę dla produktu finalnego, po czym topi się ją w nim w łuku plazmy.

Zaletą wynalazku jest możliwość uzyskania domieszkowanego tworzywa ceramicznego na bazie tlenku itru, o wysokiej gęstości osnowy oraz eliminacja porów w mikrostrukturze przezroczystej ceramiki otrzymanej metodą topienia w łuku plazmy (APM). Ziarna odznaczają się kształtem równoosiowym (jak w plastrze miodu), co

poprawia właściwości optyczne materiału. Pory o nanometrycznych rozmiarach występują na granicy ziaren. Jest to korzystne, ponieważ redukcja porów względem metod spiekania poprawia właściwości optyczne produktu końcowego, a wyższa gęstość, poprawia również odporność na uszkodzenia mechaniczne.

Ponadto regulacja szybkości chłodzenia umożliwia w szerokim zakresie kontrolę rozrostu ziaren, której to możliwości nie ma w technologiach wytwarzania ceramiki przezroczystej metodą spiekania.

Dodatkowo metoda pozwala na nadawanie kształtu produktowi w postaci przezroczystej ceramiki jeszcze w fazie ciekłej, w trakcie trwania procesu obróbki termicznej, co może nastąpić w dwojaki sposób: poprzez odpowiednie prowadzenie elektrody pracującej lub poprzez użycie odpowiedniej formy (tygla). Po stopieniu, materiał wypełnia wnętrze formy, a następnie w niej krzepnie, przez co uzyskuje się produkt końcowy o zadanym kształcie. W przytoczonych przykładach stosowano wymiennie te dwie metody.

Najistotniejszą zaletą wynalazku jest jednak to, że materiały ceramiczne na podstawie tlenku itru, domieszkowane jonami pary pierwiastków ziem rzadkich wybranych spośród: neodymu, terbu, dysprozu, erbu, iterbu, lantanu, samaru, prazeodymu, tulu, holmu, gadolinu, posiadają po topieniu, w przeciwieństwie do monokryształów, izotropię właściwości magnetoptycznych.

Stwierdzono, że, domieszkowanie osnowy Y_2O_3 przykładowo jonami lantanu i gadolinu powoduje obniżenie temperatury topnienia materiału, co prowadzi do zmniejszenia zapotrzebowania na energię elektryczną podczas prowadzenia topienia i skrócenie czasu procesu. Równoczesne domieszkowanie jonami neodymu i erbu prowadzi do zjawiska luminescencji materiału po wychłodzeniu w paśmie widma podczerwieni z osiąganym maksimum świecenia charakterystycznym po wzbudzeniu światłem o dopasowanej energii dla danej domieszki. Zaobserwowano, że domieszki wykazujące linie absorpcyjne w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, wykazują zdecydowane podniesienie stałej Verdetta, co jest rezultatem pożądanym. Takie linie zaobserwowano w materiałach domieszkowanych jonami Nd - Sm, Pr - Ce, Dy - Gd, Yb -Tb. Największą liczbę tych linii w zakresie światła widzialnego wykazują jony neodymu z erbem. Najwyższe wartości stałej Verdetta zaobserwowano dla materiału domieszkowanego jonami terbu z dysprozem. W materiale, w którym występuje para jonów ziem rzadkich, z których co najmniej jedną z domieszek stanowi Pr, Nd, Er, Ce, zaobserwowano zmianę w barwie próbki, co może być wykorzystane w aplikacjach luminescencyjnych. Najmniejszy wpływ na spadek transparencji po domieszkowaniu wykazał materiał domieszkowany jonami lantanu i samaru. W przypadku dodatku jonów

tulu i holmu, obserwuje się luminescencję w zakresie podczerwieni w paśmie około 2 mikrometrów.

Wszystkie pary domieszek przyczyniły się do poprawy stałej Verdet.

Proces prowadzący do uzyskania ceramiki przezroczystej według wynalazku nie wymaga dodatkowego uciążliwego i energochłonnego zabiegu technologicznego, polegającego na eliminacji ciemnej barwy materiału, jak ma to miejsce w przypadku domieszkowanych metalami ziem rzadkich spieków o osnowie tlenku itru, gdzie w celu redukcji ich zabarwienia wygrzewa się je w temperaturze pomiędzy 1100 – 1300°C przez 8-15 godzin w atmosferze powietrza.

Badania mikrostruktury powierzchni materiału ceramicznego po topieniu, prowadzone techniką SEM (Skaningowy Mikroskop Elektronowy) ujawniły obecność dobrze wykształconych ziaren, o kształcie równoosiowym, tj. o kształcie sześciokątów foremnych. Dzięki temu, uzyskuje się wyższą transparencję światła z zakresu fal widzialnych, ponieważ ogranicza się rozpraszanie światła na granicach faz poprzez ich minimalizację, a dodatkowo ogranicza się rozpraszanie na porach międzyziarnowych.

Topienie wsadu materiałowego metodą APM wywołuje pozytywny skutek ze względu na uzyskanie materiału o wyższej gęstości, lepszym odprowadzaniu ciepła i właściwościach mechanicznych w porównaniu ze spiekaną ceramiką przezroczystą.

W domieszkowanej ceramice na osnowie tlenku itru, uzyskanej po topieniu APM, zaobserwowano izotropowe właściwości zarówno optyczne, jak i magnetoptyczne. W związku z tym każdy element z ceramiki topionej tą metodą posiada te same parametry i elementy takie mogą być addytywne. Można zatem łączyć elementy uzyskując materiał (element) magnetoptyczny o większej powierzchni i o jednorodnych parametrach użytkowych (stałej Verdet), czego nie daje się w praktyce uzyskiwać przy elementach z monokryształów.

Wynalazek został objaśniony poniżej w kilku przykładach realizacji w skali laboratoryjnej.

W prezentowanych przykładach pomiary optyczne i magnetoptyczne próbek otrzymanej ceramiki przezroczystej wykonano na urządzeniu spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdet, wytworzonym przez Instytut Fotonowy. Pomiary te prowadzono w zakresie długości fali od 400 do 1100 nm z rozdzielczością 5 nm, w temperaturze 30°C w powietrzu atmosferycznym.

Do wyznaczenia gęstości ciał stałych za pomocą wagi hydrostatycznej użyto wody destylowanej jako medium oraz wagę Radwag.

Przykład I

Przygotowano proszek Y_2O_3 o uziarnieniu $d=0,01$ do 1 mikrometra. Odważono proszki Yb_2O_3 oraz Er_2O_3 o uziarnieniu $d=0,01$ do 1 mikrometra, w ilości odpowiedniej dla składu $Yb_{0,01}Er_{0,04}Y_{1,95}O_3$. Wielkość ziaren zmierzono metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS (ang. Dynamic Light Scattering) używając urządzenia Malvern Mastersizer 2000.

Ilość pojedynczej domieszki mieściła się w zakresie od 0,01 do 0,1 mola substancji. Proszki homogenizowano reakcją w fazie stałej w moździerzu agatowym. Wymieszany proszek uformowano w pastylki pod naciskiem jednoosiowym w prasie ręcznej (10 MPa) w formie o wymiarach 10x20x10mm.

Otrzymaną wypraskę poddano topieniu w łuku plazmy. W tym celu, użyto pieca firmy Nabertherm do topienia w łuku plazmy o mocy 4,5 kW. Łuk plazmy powstał pomiędzy elektrodą i misą miedzianą stanowiącą antyelektrodę pieca, pod wpływem przyłożenia wysokiego napięcia i natężenia prądu elektrycznego. Proces topienia pastylek prowadzono w atmosferze przepływu argonu. Materiał topiono w piecu łukowym w temperaturze przekraczającej punkt topnienia składnika osnowy, a nie przekraczającej temperatury wrzenia. Czas stopienia pastylki zależy od rozmiaru materiału i zadanego natężenia prądu w łuku elektrycznym: w tym przykładzie dla pastylki o wymiarach 10x20x10 mm czas ekspozycji na łuk plazmy to około 18 min.

Po całkowitym przetopieniu pastylki rozpoczęto dwuetapowe chłodzenie otrzymanego materiału .

Wstępne chłodzenie stopionego materiału odbyło się pod działaniem łuku i pod przepływem argonu, poprzez płynne obniżanie przyłożonego napięcia elektrycznego pomiędzy wolframową elektrodą a miedzianą misą stanowiącą antyelektrodę, aż do zaprzestania przepływu prądu. Etap ten trwał 5 min.

Następnie, po zgaszeniu łuku przetopiony materiał pastylek poddawano właściwemu chłodzeniu w piecu w atmosferze przepływu argonu. Wiadomo, że szybkość chłodzenia przekłada się na rozrost ziaren, im niższa szybkość chłodzenia tym otrzymuje się większe ziarna.

Wielkość ziaren stopionego $Yb_{0,01}Er_{0,04}Y_{1,95}O_3$, regulowano szybkością chłodzenia, kontrolowaną po zgaszeniu łuku.

Wielkości ziaren, zmierzone po ochłodzeniu materiału, wahały się od około 15 mikronów do około 120 mikronów, przy szybkości chłodzenia od około 300 °C/s w fazie początkowej (tj. do schłodzenia materiału do około 900°C), a następnie szybkości około 100°C/s w fazie późniejszej, aż do schłodzenia materiału do 300°C.

W przedstawionym przykładzie, uzyskano wydajność materiału, który został całkowicie przetopiony na poziomie 20-30% masy użytego materiału.

Przedstawioną w przykładzie metodą otrzymano próbki (pastylki) ceramiki przezroczystej. Otrzymane pastylki ceramiczne miały przezroczystość przed obróbką powierzchni (tj.

przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni) powyżej 60% w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni i stałą Verdetta malejąca w zakresie od 110 do 15 rad/T·m dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni (400-1100 nm), co zbadano na urządzeniu spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdetta firmy Instytut Fotonowy.

Uzyskany materiał posiadał gęstość zmierzoną metodą Archimedesesa w wodzie powyżej 98% gęstości teoretycznej, z porami głównie na granicy faz (obserwacje SEM).

Nowością w przypadku pary domieszek jest zjawisko polegające na przetwarzaniu promieniowania o niższej wartości energii na promieniowanie o energii wyższej. Konwersja w górę zachodzi na ogół podczas wzbudzenia ośrodka diodą laserową emitującą promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni. W pierwszym etapie zostaje obsadzony pierwszy możliwy poziom. Jeśli jeden z jonów znajdzie się w stanie wzbudzonym, to kolejny foton, może zostać zaabsorbowany w drugim etapie procesu, powodując przeniesienie jonu domieszki na jeszcze wyższy stan energetyczny. W konsekwencji obserwujemy emisję widzialną o energii większej niż energia wzbudzenia (krótszej długości fali).

Dodatkowo proces może polegać na wymianie energii pomiędzy parami jonów. W przypadku pary Er-Yb, wzbudzenie materiału światłem lasera o długości fali 980 nm, wykazało luminescencję w zakresie 515 - 550nm oraz pasmo ok 660 nm, typową dla mechanizmu konwersji energii w górę, analogiczną do tej obserwowanej w ceramice spiekanej o osnowie KAIF_4 (Kun Zhang, Chao Gao, Zhang Jiang, Yang Wei, Yue Pan, Cong Wei, Hai Li, Kai Wang, Bo Zou, Ling Huang, *Design of Layer-Structured KAIF₄:Yb/Er for Pressure Enhanced Upconversion Luminescence*, Adv. Optical Mater. 2019, 1901031) domieszkowanej jonami iterbu i erbu.

Para domieszek w tym przykładzie została tak dobrana, aby wywołać przekaz (transfer) energii pomiędzy poziomami energetycznymi poszczególnych jonów/ domieszek. Takie działanie prowadzi do wywołania procesu konwersji energii w górę lub w dół, co jest szczególnie przydatne w przypadku procesów luminescencyjnych.

Przykład II

Przygotowano proszek Y_2O_3 o uziarnieniu $d=0,01$ do 10 mikrometra oraz tlenki metali z grupy ziem rzadkich La_2O_3 i Nd_2O_3 w ilości odpowiedniej dla składu $\text{La}_{0,15}\text{Nd}_{0,2}\text{Y}_{1,65}\text{O}_3$ o uziarnieniu $d=0,01$ do 10 mikrometra.

Proszki wyjściowe wstępnie rozdrobniono w młynie kulowym do osiągnięcia drobnoziarnistego proszku poniżej 0,01 mikrometra. Wielkość ziaren zmierzono jak w przykładzie I używając metody DLS jak w przykładzie I.

Proszki homogenizowano następnie w młynie obrotowym wibracyjnym z prędkością kątową 400 obr/min. w cyrkonowej misie. Nanoproszek uformowano w matrycy

nierdzewnej stalowej o wymiarach wsadu 20 mm x10 mm x 30 mm pod naciskiem jednoosiowym w prasie ręcznej, pod naciskiem 25 MPa. Wypraskę dodatkowo dogęszczono, wykorzystując metodę CIP (Cold Isostating Pressing) i stosując ciśnienie 200 MPa.

Otrzymaną kształtkę spieczono w temperaturze 1000°C w powietrzu przez 12 godzin w piecu komorowym firmy Nabetherm, w powietrzu atmosferycznym.

Otrzymany spiek podano procesowi topienia w łuku plazmy. W tym celu, użyto pieca firmy Nabartherm do topienia w łuku plazmy jak w przykładzie I. Łuk plazmy powstał pomiędzy elektrodą i antyelektrodą pieca pod wpływem przyłożenia wysokiego napięcia i natężenia prądu elektrycznego. Proces topienia pastylek prowadzono w atmosferze przepływu argonu. Materiał topiono w piecu łukowym w temperaturze przekraczającej punkt topnienia składnika osnowy, a nie przekraczającej temperatury wrzenia. Proces prowadzono w atmosferze przepływu argonu.

Proces topienia dla kształtki przedstawionej w przykładzie trwał ok.18 minut.

Po całkowitym przetopieniu kształtki rozpoczęto dwuetapowe chłodzenie otrzymanego materiału.

Wstępne chłodzenie stopionego materiału odbyło się pod działaniem łuku i pod przepływem argonu, poprzez płynne obniżanie przyłożonego napięcia elektrycznego pomiędzy wolframową elektrodą, a miedzianą misą stanowiącą antyelektrodę (przeciwelektrodę), aż do zaprzestania przepływu prądu (zgaśnięcia łuku). Etap ten trwał 8 min.

Następnie, po zgaszeniu łuku przetopiony materiał kształtek poddawano właściwemu chłodzeniu w piecu w atmosferze przepływu argonu. Wiadomo, że szybkość chłodzenia przekłada się na rozrost ziaren, im niższa szybkość chłodzenia tym otrzymuje się większe ziarna.

Wielkość ziaren stopionego $\text{La}_{0,15}\text{Nd}_{0,2}\text{Y}_{1,65}\text{O}_3$ regulowano szybkością chłodzenia, kontrolowaną po zgaszeniu łuku.

W tym przykładzie, odmiennie niż w przykładzie I, regulowano szybkość chłodzenia, poprzez pomiar czasu w jakim stopiony materiał osiągnie temp. 300°C przy której już praktycznie nie zachodzi zmiana ziaren.

Dla czasu chłodzenia przez 10-20 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C), uzyskuje się ziarna o wielkości rzędu od 1 do 10 mikrometrów, a dla czasu chłodzenia 20-140 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C) rzędu od 10 do 180 mikrometrów.

Uzyskany materiał posiadał gęstość zmierzoną metodą Archimedesesa w wodzie powyżej 98,8% gęstości teoretycznej, z porami głównie na granicy faz.

Otrzymano w tym przykładzie materiał ceramiczny o przeźroczystości przed obróbką powierzchni (tj. przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni) powyżej 65% w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni i stałej Verdetta malejącej w zakresie od 82 do 10 rad/T·m dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni (zakres lampy ksenonowej 400-1100 nm), co zbadano na urządzeniu Spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdetta firmy Instytut Fotonowy. Stwierdzono występowanie linii absorpcyjnych typowych dla linii jonów neodymu, a ponadto skojarzenie z lantanem przyczynia się od rozrostu ziaren przez co materiał jest gęstszy, zatem poprawia się jego transparentcja.

Wstępny proces przygotowawczy polegający na uformowaniu, dogęszczaniu i spieczeniu wsadu (prefabrykatu, kształtki) przed topieniem, zdecydowanie zwiększa wydajność konwersji masy.

W ten sposób uzyskano wydajność procesu całkowitego przetopienia wsadu na poziomie 70-80% masy użytego materiału proszkowego.

Dodatkowo spiekanie wsadu ułatwia prowadzenie procesu topienia, poprzez możliwość wyboru miejsca przyłożenia wiązki plazmy i sterowanie łukiem wzdłuż całej powierzchni topionego materiału

Dodatek lantanu i neodymu sprzyja otrzymaniu gęstego materiału. Badania spektroskopowe wykonane na spektrometrze SilverNova Stellarnet w zakresie widzialnym ujawniły w widmie transparentcji linie absorpcyjne pochodzące od przejść energetycznych w jonach neodymu. Materiał ma zabarwienie granatowe.

Badania spektroskopowe wykonane na spektrometrze SilverNova Stellarnet w zakresie widzialnym ujawniły w widmie transparentcji szereg typowych linii absorpcyjnych pochodzących od przejść energetycznych w jonach neodymu. Wzbudzenie materiału światłem lasera o długości fali 980 nm, wykazało luminescencję materiału w zakresie 1020 – 1550 nm, typową dla jonów neodymu, a jony lantanu poprawiły intensywność luminescencji względem tej obserwowanej w ceramice spiekanej o osnowie Y_2O_3 (Lei Zhanga, Jun Yang, Hongyu Yu, Wei Pan, *Highly efficient up-conversion in Nd:Y2O3 transparent ceramics*, Scripta Materialia, 178, 2020, 281-284) domieszkowanej jedynie jonami neodymu.

Równocześnie dodatek lantanu wpłynął pozytywnie na proces topienia poprzez obniżenie temperatury topienia. Ponadto dodatek lantanu i neodymu wpłynął na zmianę częstotliwości drgań sieci nieliniowo, więcej niż każda z domieszek z osobna, co zaobserwowano na widmie FT-IR.

Przykład III

Proszek wyjściowy Y_2O_3 rozpuszczono w kwasie azotowym (65%), równocześnie odmierzone $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ oraz $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ w ilości odpowiedniej dla otrzymania składu chemicznego $Tm_{0,1}Ho_{0,1}Y_{1,8}O_3$. Do otrzymania proszku wykorzystano metodę chemii mokrej przy użyciu wodnego roztworu kwasu wersenowego H-EDTA. Żel wpierv prażono w temp $600^\circ C$ nad palnikiem gazowym, a następnie kalcynowano w $700^\circ C$ w powietrzu atmosferycznym przez 8 godzin, otrzymując proszek.

Wielkość ziaren zmierzono jak w przykładzie I używając metody DLS, jak w przykładzie I. Nanoproszek uformowano w matrycy nierdzewnej stalowej o wymiarach wsadu 20 mm x 10 mm x 30 mm pod naciskiem jednoosiowym w prasie ręcznej, jak w przykładzie II.

Otrzymaną kształtkę spieczono w temperaturze $1100^\circ C$ w powietrzu przez 10 godzin w piecu komorowym firmy Nabertherm, takim jak w przykładzie II, w powietrzu atmosferycznym.

Otrzymany spiek (kształtkę) podano procesowi topienia w łuku plazmy. W tym celu, użyto pieca do topienia w łuku plazmy jak w przykładzie I. Łuk plazmy powstał pomiędzy elektrodą i antyelektrodą pieca pod wpływem przyłożenia wysokiego napięcia i natężenia prądu elektrycznego. Proces topienia pastylek prowadzono w atmosferze przepływu argonu. Materiał topiono w piecu łukowym w temperaturze przekraczającej punkt topnienia składnika osnowy, a nie przekraczającej temperatury wrzenia. Proces prowadzono w atmosferze przepływu argonu.

Proces topienia dla kształtki przedstawionej w przykładzie trwał ok. 18 minut.

Po całkowitym przetopieniu kształtki rozpoczęto dwuetapowe chłodzenie otrzymanego materiału.

Wstępne chłodzenie stopionego materiału odbyło się pod działaniem łuku i pod przepływem argonu, poprzez płynne obniżanie przyłożonego napięcia elektrycznego pomiędzy wolframową elektrodą, a miedzianą misą stanowiącą antyelektrodę (przeciwelektrodę), aż do zaprzestania przepływu prądu (zgaśnięcia łuku). Etap ten trwał 15 min.

Następnie, po zgaszeniu łuku przetopiony materiał kształtek poddawano właściwemu chłodzeniu w piecu w atmosferze przepływu argonu. Wiadomo, że szybkość chłodzenia przekłada się na rozrost ziaren, im niższa szybkość chłodzenia tym otrzymuje się większe ziarna.

Wielkość ziaren stopionego $Tm_{0,1}Ho_{0,1}Y_{1,8}O_3$ regulowano szybkością chłodzenia, kontrolowaną po zgaszeniu łuku.

W tym przykładzie, odmiennie niż w przykładzie I, regulowano szybkość chłodzenia, poprzez pomiar czasu w jakim stopiony materiał osiągnie temp. $300^\circ C$ przy której już praktycznie nie zachodzi zmiana ziaren.

Dla czasu chłodzenia przez 10-20 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C), uzyskuje się ziarna o wielkości rzędu od 1 do 10 mikrometrów, a dla czasu chłodzenia 20—140 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C) rzędu od 10 do 100 mikrometrów.

Uzyskany materiał posiadał gęstość zmierzoną metodą Archimedesesa w wodzie powyżej 98% gęstości teoretycznej, z porami głównie na granicy faz.

Otrzymano w tym przykładzie materiał ceramiczny o przezroczystości przed obróbką powierzchni (tj. przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni) powyżej 63% w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni i stałej Verdetta malejącej w zakresie od 97 do -1 rad/T·m dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni (zakres lampy ksenonowej 400-1100 nm), co zbadano na urządzeniu Spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdetta firmy Instytut Fotonowy.

Wstępny proces przygotowawczy polegający na uformowaniu, dogęszczeniu i spieczeniu wsadu (prefabrykatu, kształtki) przed topieniem, zdecydowanie zwiększa wydajność konwersji masy.

W ten sposób uzyskano wydajność procesu całkowitego przetopienia wsadu na poziomie 70-80% masy użytego materiału proszkowego.

Dodatkowo spieczenie wsadu (kształtki, prefabrykatu) ułatwia prowadzenie procesu topienia, poprzez możliwość wyboru miejsca przyłożenia wiązki plazmy i sterowanie łukiem wzdłuż całej powierzchni topionego materiału.

Wzbudzenie materiału światłem lasera o długości fali 980 nm, wykazało luminescencję, typową dla mechanizmu konwersji w górę i analogiczną do tej obserwowanej w szkle domieszkowanym parą jonów tul i holm (L.D. da Vila, L. Gomes, C.R. Eyzaguirre, E. Rodriguez, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, *Time resolved luminescence in (Tm:Ho) doped tellurite glass*, *Optical Materials* 27 (2005) 1333–1339). Dodatkowo zarejestrowano luminescencję od 1600 do 2100 nanometrów szczególnie intensywną w przy długości fali 1,8 oraz 1,96 mikrometra po wzbudzeniu laserem 808 nm. Może zostać ona wykorzystana do wywołania akcji laserowej w częstotliwości podstawowej i na wyższych harmonicznym.

Przykład IV

Proszek wyjściowy Y_2O_3 oraz Sm_2O_3 rozpuszczono w kwasie azotowym (65%), równocześnie odmierzone $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ w ilości odpowiedniej dla otrzymania składu chemicznego $Tb_{0,14}Sm_{0,06}Y_{1,8}O_3$. Do otrzymania proszku wykorzystano metodę chemii mokrej przy użyciu wodnego roztworu kwasu wersenowego H-EDTA. Żel wpierw prażono w temp 600°C nad palnikiem gazowym, a następnie kalcynowano w 800°C w powietrzu atmosferycznym przez 10 godzin, otrzymując proszek analogicznie jak w przykładzie III.

Wielkość ziaren zmierzono jak w przykładzie I używając metody DLS. Nanoproszek uformowano w matrycy nierdzewnej stalowej o wymiarach wsadu 20 mm x10 mm x 30 mm pod naciskiem jednoosiowym w prasie ręcznej, jak w przykładzie II.

Otrzymaną kształtkę spieczono w temperaturze 1100°C w powietrzu przez 10 godzin w piecu komorowym firmy Nabertherm, takim jak w przykładzie II, w powietrzu atmosferycznym.

Otrzymany spiek (kształtkę) podano procesowi topienia w łuku plazmy. W tym celu, użyto pieca do topienia w łuku plazmy jak w przykładzie I.

Łuk plazmy powstał pomiędzy elektrodą i antyelektrodą pieca pod wpływem przyłożenia wysokiego napięcia i natężenia prądu elektrycznego. Proces topienia pastylek prowadzono w atmosferze przepływu argonu. Materiał topiono w piecu łukowym w temperaturze przekraczającej punkt topnienia składnika osnowy, a nie przekraczającej temperatury wrzenia.

Wypraskę włożono do miedzianej chłodzonej formy (tygielka), którą umieszczono w antyelektrodzie pieca łukowego. Proces topienia dla kształtki przedstawionej w przykładzie trwał ok. 2 minut. Podczas topienia ciecz wypełniła formę, uzyskując zadany kształt.

Po całkowitym przetopieniu kształtki rozpoczęto dwuetapowe chłodzenie otrzymanego materiału.

Wstępne chłodzenie stopionego materiału odbyło się pod działaniem łuku i pod przepływem argonu, poprzez płynne obniżanie przyłożonego napięcia elektrycznego pomiędzy wolframową elektrodą, a miedzianą misą stanowiącą antyelektrodę (przeciwelektrodę), aż do zaprzestania przepływu prądu (zgaśnięcia łuku). Etap ten trwał 3 min.

Następnie, po zgaszeniu łuku przetopiony materiał kształtek poddawano właściwemu chłodzeniu w piecu w atmosferze przepływu argonu. Wiadomo, że szybkość chłodzenia przekłada się na rozrost ziaren, im niższa szybkość chłodzenia tym otrzymuje się większe ziarna.

Wielkość ziaren stopionego $Tb_{0,14}Sm_{0,06}Y_{1,8}O_3$ regulowano szybkością chłodzenia, kontrolowaną po zgaszeniu łuku.

W tym przykładzie, odmiennie niż w przykładzie I, regulowano szybkość chłodzenia, poprzez pomiar czasu w jakim stopiony materiał osiągnie temp. 300°C przy której już praktycznie nie zachodzi zmiana ziaren.

Dla czasu chłodzenia przez 1-20 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C), uzyskuje się ziarna o wielkości rzędu od 0,01 do 10 mikrometrów, a dla czasu chłodzenia 20—140 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C) rzędu od 10 do 100 mikrometrów.

Uzyskany materiał posiadał gęstość zmierzoną metodą Archimedesesa w wodzie powyżej 98,7% gęstości teoretycznej, z porami głównie na granicy faz.

Otrzymano w tym przykładzie materiał ceramiczny o przezroczystości przed obróbką powierzchni, (tj. przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni) powyżej 70% w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni i stałej Verdetą w zakresie od 115 do 18 rad/T·m dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni (zakres lampy ksenonowej 400-1100 nm), co zbadano na urządzeniu Spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdetą firmy Instytut Fotonowy.

Wstępny proces przygotowawczy polegający na uformowaniu i spieczeniu wsadu (prefabrykatu, kształtki) przed topieniem, zdecydowanie zwiększa wydajność konwersji masy.

W ten sposób uzyskano wydajność procesu całkowitego przetopienia wsadu na poziomie 70-80% masy użytego materiału proszkowego.

Dodatkowo użycie formy (tygielka) ułatwia nadanie kształtu produktowi finalnemu podczas topienia, poprzez rozplływ masy ciekłej wywołany przyłożeniem wiązki plazmy i sterowanie łukiem wzdłuż całej powierzchni topionego materiału (wsadu).

Wzbudzenie materiału światłem lasera o długości fali 980 nm, wykazało trzy pasma luminescencji w zakresach 450-500, 650-680 oraz 765-840 nm (Lei Zhou, Rui Wang, Chi Yao, Xiaomin Li, Chengli Wang, Xiaoyan Zhang, Congjian Xu, Aijun Zeng, Dongyuan Zhao & Fan Zhang, *Single-band upconversion nanoprobes for multiplexed simultaneous in situ molecular mapping of cancer biomarkers*, Nature Communications 6, 6938, 2015) typową dla mechanizmu konwersji w górę zachodzącą w terbie i samarze (M.Malinowski, M.Kaczka, S.Turczyński *Energy transfer and upconversion of Sm³⁺ ions in YAlO₃*, Optical Materials 63, 128-133).

Przy tej parze domieszek uzyskano materiał odznaczający się średnim rozkładem kryształów większym niż w materiale domieszkowanym pojedynczo samarem lub terbem.

Przykład V

Proszki wyjściowe Y₂O₃ oraz Tb₂O₃ rozpuszczono osobno w kwasie azotowym (65%), równocześnie odmierzone także Dy(NO₃)₃ · 5H₂O. Roztwory odmierzone w ilości odpowiedniej dla składu Dy_{0,05}Tb_{0,05}Y_{1,9}O₃. Do otrzymania tego proszku zastosowano metodę Pecciniego z wykorzystaniem glikolu etylenowego oraz kwasu cytrynowego. Żel w pierw prażono w temp 650°C nad palnikiem gazowym, a następnie kalcynowano w 750°C w powietrzu atmosferycznym przez 10 godzin, otrzymując proszek.

Wielkość ziaren zmierzono jak w przykładzie II używając metody DLS. Nanoproszek uformowano w matrycy nierdzewnej stalowej o wymiarach wsadu 20 mm x10 mm x 30 mm pod naciskiem jednoosiowym w prasie ręcznej, jak w przykładzie II.

Otrzymaną kształtkę spieczono w temperaturze 1200°C w powietrzu przez 12 godzin w piecu komorowym firmy Nabertherm, takim jak w przykładzie III, w powietrzu atmosferycznym.

Otrzymany spiek podano procesowi topienia w łuku plazmy. W tym celu, użyto pieca do topienia w łuku plazmy jak w przykładzie I.

Łuk plazmy powstał pomiędzy elektrodą i antyelektrodą pieca pod wpływem przyłożenia wysokiego napięcia i natężenia prądu elektrycznego. Materiał topiono w piecu łukowym w temperaturze przekraczającej punkt topnienia składnika osnowy, a nie przekraczającej temperatury wrzenia. Proces prowadzono w atmosferze przepływu argonu. Wypraskę włożono do miedzianej chłodzonej formy (tygielka), którą umieszczono w antyelektrodzie pieca łukowego. Proces topienia dla kształtki przedstawionej w przykładzie trwał ok. 12 minut. Podczas topienia ciecz wypełniła formę, uzyskując zadany kształt.

Po całkowitym przetopieniu kształtki rozpoczęto dwuetapowe chłodzenie otrzymanego materiału.

Wstępne chłodzenie stopionego materiału odbyło się pod działaniem łuku i pod przepływem argonu, poprzez płynne obniżanie przyłożonego napięcia elektrycznego pomiędzy wolframową elektrodą, a miedzianą misą stanowiącą antyelektrodę (przeciwelektrodę), aż do zaprzestania przepływu prądu (zgaśnięcia łuku). Etap ten trwał 12 min.

Następnie, po zgaszeniu łuku przetopiony materiał kształtek poddawano właściwemu chłodzeniu w piecu w atmosferze przepływu argonu. Wiadomo, że szybkość chłodzenia przekłada się na rozrost ziaren, im niższa szybkość chłodzenia tym otrzymuje się większe ziarna.

Wielkość ziaren stopionego $Dy_{0,05}Tb_{0,05}Y_{1,9}O_3$ regulowano szybkością chłodzenia, kontrolowaną po zgaszeniu łuku.

W tym przykładzie, odmiennie niż w przykładzie I, regulowano szybkość chłodzenia, poprzez pomiar czasu w jakim stopiony materiał osiągnie temp. 300°C przy której już praktycznie nie zachodzi zmiana ziaren.

Dla czasu chłodzenia przez 10-20 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C), uzyskuje się ziarna o wielkości rzędu od 1 do 10 mikrometrów, a dla czasu chłodzenia 20-140 minut (czas spadku temperatury materiału do 300°C) rzędu od 10 do 100 mikrometrów.

Uzyskany materiał posiadał gęstość zmierzoną metodą Archimedesusa w wodzie powyżej 98,7% gęstości teoretycznej, z porami głównie na granicy faz.

Otrzymano w tym przykładzie materiał ceramiczny o przezroczystości przed obróbką powierzchni, (tj. przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni) powyżej 60% w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni i stałej Verdetą w zakresie od 125 do 20 rad/T·m dla

widma widzialnego i bliskiej podczerwieni (zakres lampy ksenonowej 400-1100 nm), co zbadano na urządzeniu Spektrometr fotoelektryczny z przystawką do badania stałej Verdet'a firmy Instytut Fotonowy.

Wstępny proces przygotowawczy polegający na uformowaniu i spieczeniu wsadu (prefabrykatu, kształtki) przed topieniem, zdecydowanie zwiększa wydajność konwersji masy.

W ten sposób uzyskano wydajność procesu całkowitego przetopienia wsadu na poziomie 70-80% masy użytego materiału proszkowego.

Dodatkowo użycie formy ułatwia nadanie kształtu produktowi finalnemu podczas topienia, poprzez rozptyw masy ciekłej wywołany przyłożeniem wiązki plazmy i sterowanie łukiem wzdłuż całej powierzchni topionego materiału.

Wzbudzenie materiału światłem lasera o długości fali 980 nm, wykazało trzy pasma luminescencji w zakresach 450-500, 650-680 oraz 765-840 nm (M. H. Yuan, H. H. Fan, Q. F. Dai, S. Lan, X. Wan, S. L. Tie, *Upconversion luminescence from aluminoborate glasses doped with Tb(3+), Eu(3+) and Dy(3+) under the excitation of 2.6- μ m femtosecond laser pulses*, Optical Express, 24;23, 2015, 21909-18) typową dla mechanizmu konwersji w górę, analogiczną do tej obserwowanej w szkle domieszkowanym jonami terbu i dysprozu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Przezroczysty materiał ceramiczny na osnowie tlenku itru domieszkowanej jonami pary pierwiastków ziem rzadkich, o przezroczystości dla widma widzialnego i bliskiej podczerwieni co najmniej 60% przed obróbką powierzchni, stałej Verdetą dla tego widma przynajmniej 80 rad/T·m, znamienny tym, że jest produktem procesu, w którym proszek tlenku itru, zawierający cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów, a korzystnie 0,01 – 10 mikrometrów, miesza się ze związkami dwóch (pary) metali ziem rzadkich, stanowiących domieszki wybrane z grupy obejmującej: neodym, prazeodym, dysproz, erb, cer, samar, terb, iterb, lantan, gadolin, tul, holm, w formie proszku zawierającego cząstki lub aglomeraty o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów, a korzystnie 0,01 – 10 mikrometrów, stosując domieszki w takiej ilości, że ich łączna ilość nie przekracza 0,35 mola substancji, zaś ilość każdej z pojedynczych domieszek nie przekracza 0,2 mola substancji, formuje się tej mieszaniny wypraskę, korzystnie przez prasowanie mechaniczne w formie pod naciskiem jednoosiowym, zwłaszcza od 10 do 25 MPa, doprowadza się otrzymaną wypraskę do całkowitego stanu ciekłego w atmosferze przepływającego wokół wypraski gazu obojętnego, korzystnie argonu, stosując łuk plazmy zainicjowany wyładowaniem elektrycznym, a następnie obniża się przez czas do 20 min. temperaturę stopionego materiału utrzymując działanie łuku, po czym po zgaszeniu łuku materiał chłodzi się w atmosferze gazu obojętnego przez kontrolowany czas, wynoszący do 140 minut, aż do osiągnięcia przez materiał temperatury 300°C, korzystnie przy zmiennej szybkości chłodzenia, wynoszącej około 300°C/s w początkowej fazie chłodzenia materiału do 900°C, a następnie szybkości około 100°C/s, aż do schłodzenia materiału do 300°C.
2. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że jako związki metali stanowiących parę domieszek stosuje się ich tlenki lub azotany.
3. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że osnowę domieszkuje się związkami iterbu i erbu, przy czym korzystnie ilość iterbu wynosi 0,01 mola substancji, a erbu 0,04 mola substancji.
4. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że osnowę domieszkuje się związkami lantanu i neodymu, przy czym korzystnie ilość lantanu wynosi 0,15 mola substancji, a neodymu 0,2 mola substancji.

5. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że osnowę domieszkuje się związkami tulu i holmu, przy czym korzystnie ilość tulu wynosi 0,1 mola substancji, a holmu 0,1 mola substancji.
6. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że osnowę domieszkuje się związkami samaru i terbu, przy czym korzystnie ilość samaru wynosi 0,06 mola substancji, a terbu 0,14 mola substancji.
7. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że osnowę domieszkuje się związkami terbu i dysprozu, przy czym korzystnie ilość terbu wynosi 0,05 mola substancji, a dysprozu 0,05 mola substancji.
8. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że wypraskę przed stopieniem w łuku plazmy poddaje się wstępnemu spiekaniu w zakresie temperatur od 1000°C do 1200°C w powietrzu atmosferycznym przez czas 10 – 12 godz.
9. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1, znamienny tym, że wypraskę przed stopieniem w łuku plazmy poddaje się izostatycznemu prasowaniu na zimno przy ciśnieniu rzędu 150 - 300 MPa, korzystnie 200 MPa.
10. Przezroczysty materiał ceramiczny według zastrz.1 albo 8 albo 9, znamienny tym, że przed stopieniem materiał umieszcza się w chłodzonym metalowym tyglu, stanowiącym formę dla produktu finalnego, po czym topi się ją w nim w łuku plazmy.

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA WYNALAZKU NR P.438774

Klasyfikacja zgłoszenia: C04B35/50 (2006.01), C04B35/626 (2006.01), C04B35/64 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzono w klasach: C04B35/50, C04B35/626, C04B35/64		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: Bazy UPRP, Espacenet, WPI, Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	Andrzej Kruk „Magnetoptyczne właściwości polikrystalicznego tlenku itru”, Materiały Ceramiczne, 70, 3, (2018), 221-232 (zwłaszcza str. 222-223)	1-10
Y	Andrzej Kruk et al. „On the possibility of using arc plasma melting technique in preparation of transparent yttria ceramics”, Optica Applicata, Vol. XLIX, No. 2, 2019 (cały dokument)	1-10
Y	Andrzej Kruk „Optical and structural properties of arc melted Ce or Pr-doped Y ₂ O ₃ transparent ceramics” Ceramics International Volume 43, Issue 18, 15 December 2017, P.16909-16914 (abstrakt)	1-10
Y	A. Kruk et al. „Preparation of yttria powders co-doped with Nd ³⁺ and La ³⁺ using EDTA gel processes for application in transparent ceramics”, Journal of the European Ceramic Society 37(13), 2017, pp. 4129–4140	1-10
Y	Andrzej Kruk et al. „Synthesis and Physicochemical Properties of Yttrium Oxide Doped with Neodymium and Lanthanum”, September 2014, Journal of Electronic Materials 43(9)	1-10
A	US2013075628A1 (L LIVERMORE NAT SECURITY LLC) 2016-01-19	1-10

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie;
 E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia;
 L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu;
 O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób;
 P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa;
 T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku;
 X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie;
 Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy;
 & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonała:

Data:

podpis:

Jolanta Frydlewicz-Stryczek

25.02.2022 r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 19.08.2021 r.