



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114409394 B

(45) 授权公告日 2023.03.17

(21) 申请号 202210048586.3

(22) 申请日 2022.01.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114409394 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(73) 专利权人 江苏师范大学
地址 221116 江苏省徐州市铜山新区上海
路101号

(72) 发明人 张乐 郗晓倩 周春鸣 周天元
李明 程欣 李延彬 魏帅
王忠英 邵岑 康健 陈浩

(74) 专利代理机构 北京淮海知识产权代理事务
所(普通合伙) 32205
专利代理师 李妮

(51) Int.Cl.

C04B 35/44 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/638 (2006.01)

B28B 1/29 (2006.01)

审查员 张阳

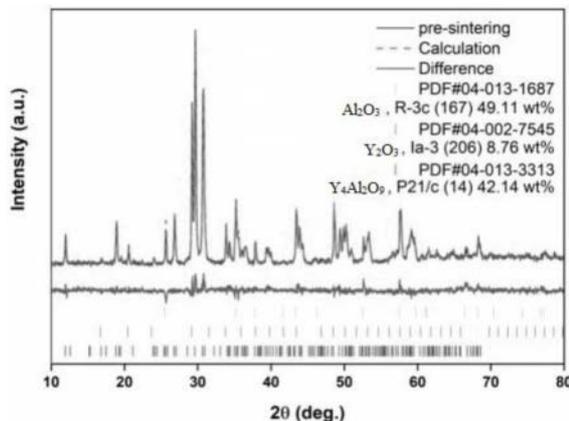
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法

(57) 摘要

一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,包括如下步骤:将Y₂O₃粉体和Al₂O₃粉体、聚醚酰亚胺、烧结助剂置于球磨罐内,经过球磨、干燥、过筛后煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;将聚丙烯酸、氢氧化铵与去离子水混合配制成预混液;将YAG粉体加入到预混液中进行第一次球磨,再加入增塑剂、粘结剂、聚丙二醇后进行第二次球磨配制成水基YAG陶瓷浆料,除泡后流延成型,干燥后脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪叠片、冷等静压、温等静压后得到素坯;将素坯在空气气氛下900~1100℃煅烧排胶10~15h,再置于真空炉中烧结、马弗炉退火得YAG透明陶瓷薄片。该方法有效改善大尺寸陶瓷薄片易形变、干燥易产生裂纹等缺陷。



1. 一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 按照 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学计量比分别称量 Y_2O_3 粉体和 Al_2O_3 粉体作为陶瓷粉体,以无水乙醇作为球磨介质,将准确称量的陶瓷粉体、分散剂聚醚酰亚胺、烧结助剂置于球磨罐内,依次经过球磨、干燥、过筛后置于马弗炉中煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;

(2) 将分散剂聚丙烯酸、pH调节剂氢氧化铵与去离子水混合配制成预混液;

(3) 将步骤(1)制备得到的YAG粉体加入到步骤(2)制备的预混液中进行第一次球磨,再依次加入增塑剂、粘结剂、除泡剂聚丙二醇后进行第二次球磨,配制成固含量为45~55wt%的水基YAG陶瓷浆料;

(4) 将步骤(3)得到的水基YAG陶瓷浆料采用行星真空除泡机除泡,将除泡后的陶瓷浆料注入流延机料槽中流延成型,室温下干燥20~24h后浆料固化,脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪叠片、冷等静压、温等静压后得到5~8mm厚的素坯;

(5) 将步骤(4)得到的素坯在马弗炉中进行排胶处理,在空气气氛下1000~1100°C煅烧排胶10~15h,素坯在排胶阶段生成YAM相,然后将排胶后的素坯置于真空炉中烧结,最后置于马弗炉退火得到YAG透明陶瓷薄片。

2. 根据权利要求1所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述分散剂聚醚酰亚胺的加入量为陶瓷粉体总质量的0.1~0.5%;烧结助剂为氧化镁和正硅酸乙酯,二者之间的质量比为1:(1-5),烧结助剂的加入量为陶瓷粉体总质量的0.1~0.5%。

3. 根据权利要求1或2所述的大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述聚丙烯酸的添加量为陶瓷粉体总质量的0.4~1.0%;所述pH调节剂的添加量为陶瓷粉体总质量的0.8~1.6%。

4. 根据权利要求1或2所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述增塑剂为聚乙二醇、甘油中的一种或两种,添加量为陶瓷粉体总质量的2.0~6.0%;所述粘结剂为聚乙烯醇,添加量为陶瓷粉体总质量的3.0~6.0%;除泡剂聚丙二醇的添加量为陶瓷粉体总质量的1.0~1.6%。

5. 根据权利要求1所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,第一次球磨8~12 h;第二次球磨12~18h。

6. 根据权利要求1所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述流延机中的流延基带为玻璃纸,湿度为40~60%RH,流延膜裁剪为边长5~8cm的正方形,冷等静压的时间为5~8min,压力为200~300MPa;温等静压的时间为10~20 min,温度为70~80°C,压力为40~60MPa。

7. 根据权利要求1所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,真空除泡机的真空压力为0.2~1.0 KPa,除泡时间1~2min。

8. 根据权利要求1所述的一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,所述真空烧结温度为1650~1870°C,真空炉腔中真空度保持在 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa,烧结时间为15~20 h;退火温度为1200~1600 °C,退火时间为10~20 h。

一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透明陶瓷制备技术领域,具体涉及一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法。

背景技术

[0002] 透明陶瓷是采用陶瓷工艺制备的具有透光性的多晶材料。1959年美国通用电气公司首次提出陶瓷具有可透光性,随后在1962年美国GE公司的Coble博士首次制备了半透明的 Al_2O_3 陶瓷,开辟了陶瓷材料新的应用领域。经过多年的研究发展,透明陶瓷已经成为一种类别众多的重要功能陶瓷,主要分为氧化物透明陶瓷和非氧化物透明陶瓷两大类,在氧化物透明陶瓷中,YAG透明陶瓷由于具有高度对称晶体结构、良好的热力学和光学性能、透光波段宽及物理化学性能稳定等优势,在固体激光器增益介质、窗口材料及白光LED等领域得到了广泛的研究及应用。

[0003] 近年来,随着YAG透明陶瓷应用领域的不断拓展,干压成型技术已经难以满足透明陶瓷在尺寸及形状上的应用需求,如高功率激光器增益介质、大尺寸光学器件等。流延成型是一种陶瓷胶态成型技术,该技术是将流动性良好的浆料注入流延机后,通过刮刀成型,浆料长链相互缠绕形成三维网络成型,脱模干燥后形成素坯。该技术在制备大尺寸与超薄的陶瓷零部件方面具有巨大优势。与其他陶瓷成型技术相比,流延成型具有工艺简单、设备成本低及成型素坯均匀的优点。

[0004] 自流延成型发明以来,目前已经形成了多种溶剂体系,传统的有机流延体系具有干燥快、无裂纹以及制备的素坯均匀等优势,但有机流延体系具有一定毒性,不利于人体健康。水基流延体系是一种清洁环保无毒的体系,但该体系具有配方有机物含量高、干燥易开裂、粘结体系的黏度大、不利于制备高固含量的浆料等缺点,因此,制备的大尺寸陶瓷薄板素坯在真空烧结后易形变,不利于后续的抛光以及工业化应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,该方法可使素坯在排胶阶段生成YAM($Y_4Al_2O_9$)相,新形成的YAM相有助于在 Al_2O_3 和 Y_2O_3 陶瓷粉体之间形成更强的结合,能够有效改善大尺寸陶瓷薄片易形变、干燥易产生裂纹等缺陷。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 按照 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学计量比分别称量 Y_2O_3 粉体和 Al_2O_3 粉体作为陶瓷粉体,以无水乙醇作为球磨介质,将准确称量的陶瓷粉体、分散剂聚醚酰亚胺、烧结助剂置于球磨罐内,依次经过球磨、干燥、过筛后置于马弗炉中煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;

[0008] (2) 将分散剂聚丙烯酸、pH调节剂氢氧化铵与去离子水混合配制成预混液;

[0009] (3) 将步骤(1)制备得到的YAG粉体加入到步骤(2)制备的预混液中进行第一次球磨,再依次加入增塑剂、粘结剂、除泡剂聚丙二醇后进行第二次球磨,配制成固含量为45~

55wt%的水基YAG陶瓷浆料；

[0010] (4) 将步骤(3)得到的水基YAG陶瓷浆料采用行星真空除泡机除泡,将除泡后的陶瓷浆料注入流延机料槽中流延成型,室温下干燥20~24h后浆料固化,脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪叠片、冷等静压、温等静压后得到5~8mm厚的素坯；

[0011] (5) 将步骤(4)得到的素坯在马弗炉中进行排胶处理,在空气气氛下900~1100℃煅烧排胶10~15h,然后将排胶后的素坯置于真空炉中烧结,最后置于马弗炉退火得到YAG透明陶瓷。

[0012] 优选的,步骤(1)中,所述分散剂聚醚酰亚胺的加入量为陶瓷粉体总质量的0.1~0.5%；烧结助剂为氧化镁和正硅酸乙酯,二者之间的质量比为1:(1-5),烧结助剂的加入量为陶瓷粉体总质量的0.1~0.5%。

[0013] 优选的,步骤(2)中,所述聚丙烯酸的添加量为陶瓷粉体总质量的0.4~1.0%；所述pH调节剂的添加量为陶瓷粉体总质量的0.8~1.6%。

[0014] 优选的,步骤(3)中,所述增塑剂为聚乙二醇、甘油中的一种或两种,添加量为陶瓷粉体总质量的2.0~6.0%；所述粘结剂为聚乙烯醇,添加量为陶瓷粉体总质量的3.0~6.0%；除泡剂聚丙二醇的添加量为陶瓷粉体总质量的1.0~1.6%。

[0015] 优选的,步骤(3)中,第一次球磨球磨8~12h；第二次球磨12~18h。

[0016] 优选的,步骤(4)中,所述流延机中的流延基带为玻璃纸,湿度为40~60%RH,流延膜裁剪为边长5~8cm的正方形,冷等静压的时间为5~8min,压力为200~300MPa；温等静压的时间为10~20min,温度为70~80℃,压力为40~60MPa。

[0017] 优选的,步骤(4)中,真空除泡机的真空压力为0.2~1.0KPa,除泡时间1~2min。

[0018] 优选的,步骤(5)中,所述真空烧结温度为1650~1870℃,真空炉腔中真空度保持在 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa,烧结时间为15~20h；退火温度为1200~1600℃,退火时间为10~20h。

[0019] 与现有技术方案相比,本发明具有以下优点：

[0020] (1) 本发明通过水基流延成型制备陶瓷薄片,工艺绿色环保；另外,本发明使用的聚丙二醇不仅作为除泡剂,而且还作为非离子型表面活性剂吸附在陶瓷粉体表面,从而有效降低水的表面张力,使水基浆料与高极性流延基带之间的接触角降低到 10° 左右,有效降低粘结剂等有机物的添加量和降低浆料粘度,实现素坯成型得到均匀柔软的素坯；

[0021] (2) 本发明中素坯在900~1000℃下排胶10~15h,使素坯在排胶阶段生成YAM相,新形成的YAM相有助于在 Al_2O_3 和 Y_2O_3 陶瓷粉体之间形成更强的结合,有效改善了大尺寸陶瓷薄片易形变、干燥易产生裂纹等缺陷。

附图说明

[0022] 图1是本发明实施例一制备的流延膜照片；

[0023] 图2是本发明实施例一制备的YAG透明陶瓷薄片的光学透过率图及实物图；

[0024] 图3是本发明实施例一制备的素坯排胶后XRD分析图；

[0025] 图4是本发明实施例一制备的陶瓷(a)与未进行烧结预处理的陶瓷(b)的3D轮廓扫描对比图。

具体实施方式

[0026] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0027] 实施例一

[0028] 一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,包括如下步骤:

[0029] (1) 按照 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学计量比分别称量 Y_2O_3 粉体和 Al_2O_3 粉体作为陶瓷粉体共60g,以无水乙醇作为球磨介质,将准确称量的陶瓷粉体、0.06g的聚醚酰亚胺(陶瓷粉体总质量0.1%)、0.06g的氧化镁和正硅酸乙酯(陶瓷粉体总质量0.1%)置于球磨罐内,氧化镁和正硅酸乙酯之间的质量比为1:1,依次经过球磨、干燥、过200目筛后置于马弗炉中煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;

[0030] (2) 将0.24g分散剂聚丙烯酸(陶瓷粉体总质量0.4%)、0.48g pH调节剂氢氧化铵(陶瓷粉体总质量0.8%)与去离子水混合配制成预混液;

[0031] (3) 将步骤(1)配置的YAG粉体加入到步骤(2)制备的预混液中球磨8h,再依次加入1.2g聚乙二醇和1.2g甘油(各加入陶瓷粉体总质量2.0%)、1.8g聚乙烯醇(陶瓷粉体总质量3.0%)、0.6g除泡剂聚丙二醇(陶瓷粉体总质量1.0%)球磨12h,配制成固含量为50wt%的水基YAG陶瓷浆料;

[0032] (4) 将步骤(3)得到的水基YAG陶瓷浆料采用行星真空除泡机在0.2KPa的真空压力下除泡2min;将除泡后的陶瓷浆料注入流延机料槽中,在玻璃纸流延基带上流延成型,40RH的室温下干燥20h后,浆料固化,脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪为边长5~8cm的正方形后叠片,于200MPa下冷等静压5min,于70℃、40MPa条件下温等静压10min,得到5mm厚的素坯;

[0033] (5) 将步骤(4)得到的素坯在马弗炉中进行排胶处理,在空气气氛下1000℃煅烧10h,最后将素坯置于1780℃、真空度 10^{-3} 的真空炉中烧结15h,最后置于1200℃的马弗炉退火10h得到YAG透明陶瓷薄片。

[0034] 如图1为本实施例步骤(4)制备得到的裁剪后的流延膜实物图,从图中可以看出,流延膜均匀柔软有韧性。

[0035] 如图2为本实施例制备得到的YAG透明陶瓷薄片的光学透过率图及实物图,从图中可以看出,该陶瓷薄片的透过率高达83%,具有很好的透光性。

[0036] 如图3为本实施例步骤(5)制备得到的高温排胶过后的素坯XRD分析图,从图中可以看到排胶后素坯中出现了YAM相。

[0037] 如图4为本实施例制备得到的YAG透明陶瓷薄片的3D轮廓扫描图,从图中可以看出,透明陶瓷薄片几乎无形变。

[0038] 实施例二

[0039] 一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,包括如下步骤:

[0040] (1) 按照 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学计量比分别称量 Y_2O_3 粉体和 Al_2O_3 粉体作为陶瓷粉体共60g,以无水乙醇作为球磨介质,将准确称量的陶瓷粉体、0.18g的聚醚酰亚胺(陶瓷粉体总质量0.3%)、0.18g的氧化镁和正硅酸乙酯(陶瓷粉体总质量0.3%)置于球磨罐内,氧化镁和正硅酸乙酯之间的质量比为1:3,依次经过球磨、干燥、过200目筛后置于马弗炉中煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;

[0041] (2) 将0.36g分散剂聚丙烯酸(陶瓷粉体总质量0.6%)、0.72g pH调节剂氢氧化铵

(陶瓷粉体总质量1.2%)与去离子水混合配制成预混液;

[0042] (3) 将步骤(1)配置的YAG粉体加入到步骤(2)制备的预混液中球磨10h,再依次加入2.4g聚乙二醇(陶瓷粉体总质量4.0%)、2.4g聚乙烯醇(陶瓷粉体总质量4.0%)、0.72g除泡剂聚丙二醇(陶瓷粉体总质量1.2%)球磨15h,配制成固含量为45wt%的水基YAG陶瓷浆料;

[0043] (4) 步骤(3)得到的水基YAG陶瓷浆料采用行星真空除泡机在0.7KPa的真空压力下除泡1.5min;将除泡后的陶瓷浆料注入流延机料槽中,在玻璃纸流延基带上流延成型,50RH的室温下干燥22h后,浆料固化,脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪为边长5~8cm的正方形后叠片,于250MPa下冷等静压6min,于75℃、50MPa条件下温等静压15min,得到6mm厚的素坯;

[0044] (5) 将步骤(4)得到的素坯在马弗炉中进行排胶处理,在空气气氛下900℃煅烧12h,最后将素坯置于1650℃、真空度 10^{-3} 的真空炉中烧结18h,最后置于1400℃的马弗炉退火15h得到YAG透明陶瓷薄片。

[0045] 本实施例制备得到的裁剪后的流延膜均匀柔软有韧性,所制备得到的透明陶瓷薄片几乎无形变,其透过率可达83.4%。

[0046] 实施例三

[0047] 一种大尺寸YAG透明陶瓷薄片的制备方法,包括如下步骤:

[0048] (1) 按照 $Y_3Al_5O_{12}$ 化学计量比分别称量 Y_2O_3 粉体和 Al_2O_3 粉体作为陶瓷粉体共60g,以无水乙醇作为球磨介质,将准确称量的陶瓷粉体、0.3g的聚醚酰亚胺(陶瓷粉体总质量0.5%)、0.3g的氧化镁和正硅酸乙酯(陶瓷粉体总质量0.5%)置于球磨罐内,氧化镁和正硅酸乙酯之间的质量比为1:5,依次经过球磨、干燥、过200目筛后置于马弗炉中煅烧得到水基流延成型用YAG粉体;

[0049] (2) 将0.6g分散剂聚丙烯酸(陶瓷粉体总质量1.0%)、0.96g pH调节剂氢氧化铵(陶瓷粉体总质量1.6%)与去离子水混合配制成预混液;

[0050] (3) 将步骤(1)配置的YAG粉体加入到步骤(2)制备的预混液中球磨12h,再依次加入3.6g甘油(陶瓷粉体总质量6.0%)、3.6g聚乙烯醇(陶瓷粉体总质量6.0%)、0.96g除泡剂聚丙二醇(陶瓷粉体总质量1.6%)球磨18h,配制成固含量为55wt%的水基YAG陶瓷浆料;

[0051] (4) 将步骤(3)得到的水基YAG陶瓷浆料采用行星真空除泡机在1.0KPa的真空压力下除泡1min;将除泡后的陶瓷浆料注入流延机料槽中,在玻璃纸流延基带上流延成型,60RH的室温下干燥24h后,浆料固化,脱模得到流延膜,对流延膜进行裁剪为边长5~8cm的正方形后叠片,于300MPa下冷等静压8min,于80℃、60MPa条件下温等静压20min,得到8mm厚的素坯;

[0052] (5) 将步骤(4)得到的素坯在马弗炉中进行排胶处理,在空气气氛下1100℃煅烧15h,最后将素坯置于1870℃、真空度 10^{-4} 的真空炉中烧结20h,最后置于1600℃的马弗炉退火20h,即得到YAG透明陶瓷薄片。

[0053] 本实施例制备得到的裁剪后的流延膜均匀柔软有韧性,所制备得到的透明陶瓷薄片几乎无形变,其透明陶瓷的透过率可达82.8%。

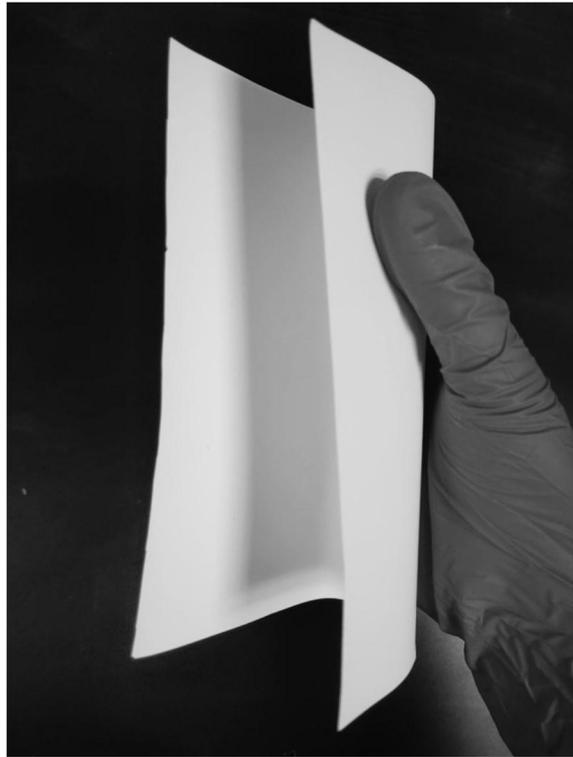


图1

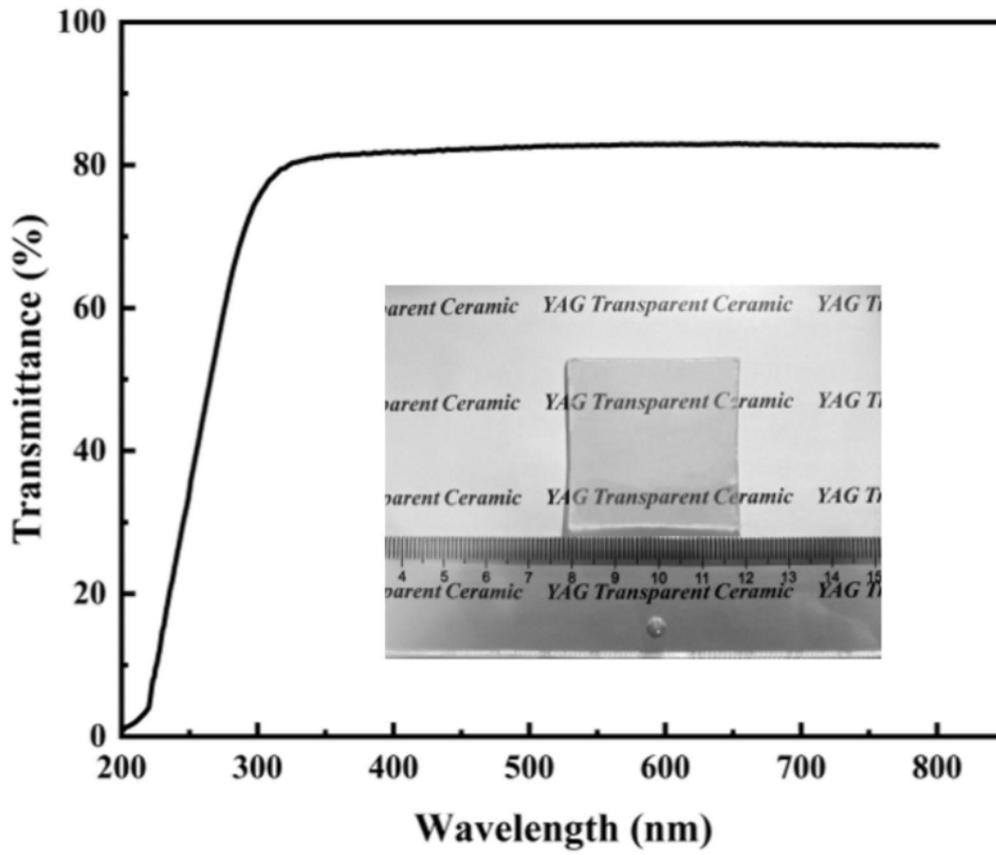


图2

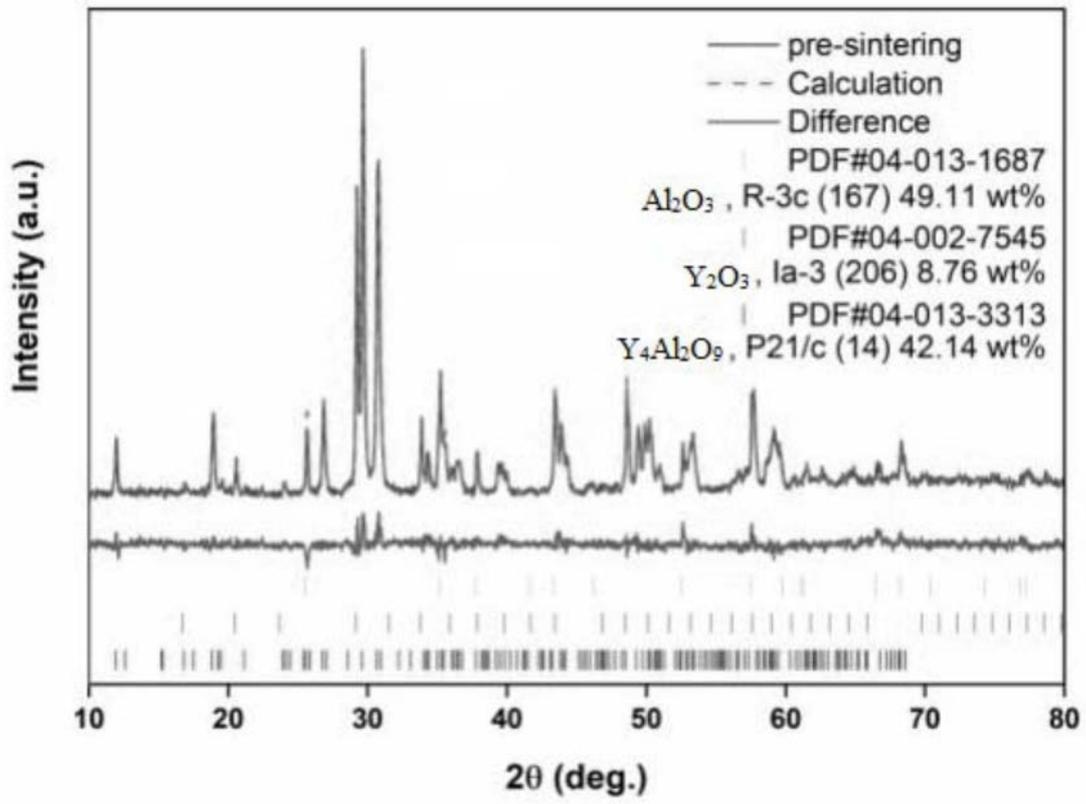


图3

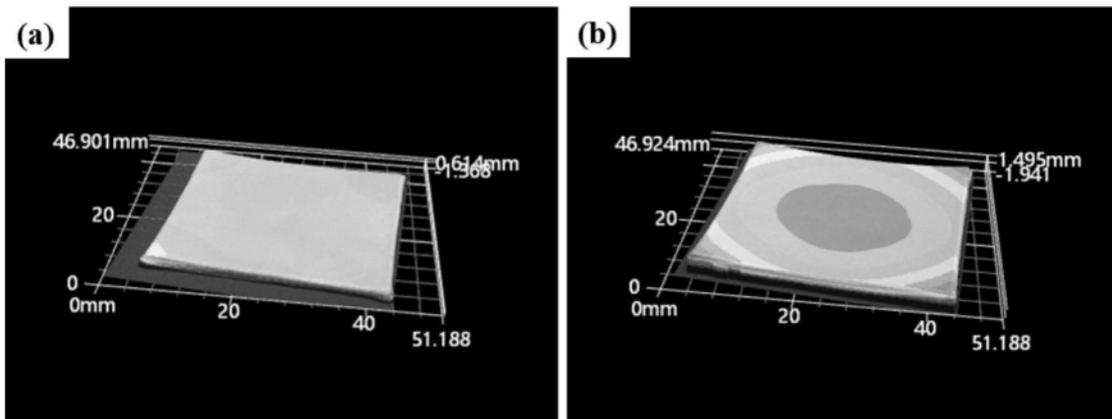


图4