



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104529449 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410794634. 9

(22) 申请日 2014. 12. 18

(71) 申请人 徐州市江苏师范大学激光科技有限公司

地址 221009 江苏省徐州市云龙区和平路 57 号

(72) 发明人 张乐 张倩 王骋

(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

(51) Int. Cl.

C04B 35/505(2006. 01)

C04B 35/64(2006. 01)

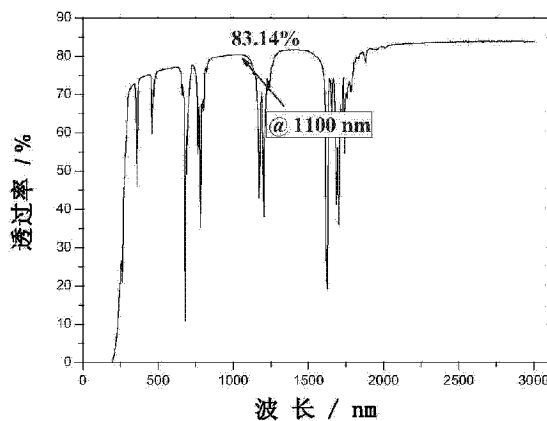
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法,按 (Y_{1-x}RE_x)₂O₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.3) 组成所需的金属元素摩尔比称量原料粉体,加入烧结助剂和溶剂球磨后的浆料烘干;过筛处理后煅烧;成型后再经马弗炉煅烧得到Y₂O₃素坯;再通过两步烧结过程烧结,最后经过热等静压烧结处理,然后退火抛光后可得到氧化钇基透明陶瓷。本发明制备的Y₂O₃基透明陶瓷具有均匀性好、平均晶粒尺寸为100~300nm,有效地提高了Y₂O₃基透明陶瓷的力学性质;在1100nm处的透过率高,非常适用于高功率激光器的增益介质。两步烧结温度较低,在短时间即可完成,缩短了实验周期,降低了生产成本。



1. 一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法,其特征是所制备粉体满足下式所示的 Y_2O_3 组分: $(Y_{1-x}RE_x)_2O_3$; $0.0 \leq x \leq 0.3$; 其中 RE 为稀土元素铈、镨、钕、钐、铽、镱、镱、铟、铪或铪中的一种;具体步骤如下:

(1) 称料、球磨、干燥与成型:按 $(Y_{1-x}RE_x)_2O_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) 组成所需的金属元素摩尔比称量原料粉体,并加入烧结助剂和溶剂;在行星式球磨机上球磨混合 10 ~ 18 小时,整个过程中球磨机转速为 100 ~ 200r/min;球磨后的浆料在干燥箱内烘干;然后进行过筛处理,过筛后的粉体在马弗炉中煅烧;成型则先用油压机预压成型,再采用冷等静压二次成型;成型后再经马弗炉煅烧得到 Y_2O_3 素坯;

(2) 两步烧结过程:选用真空烧结炉将步骤(1)所得素坯进行真空烧结;真空烧结条件为:样品先以升温速率 $0.5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高到温度 T1 为 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$,然后以冷却速率 $10 \sim 60^\circ\text{C}/\text{min}$ 降到温度 T2 为 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ 保温 10 ~ 30h;经过两步烧结后致密的陶瓷要经过热等静压烧结处理,其中温度为 $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$,压力为 180 ~ 210MPa,时间为 3 ~ 6h;退火、抛光处理后得到氧化钇基透明陶瓷。

2. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述的烧结助剂为 ZrO_2 ; ZrO_2 用量为 Y 和 RE 摩尔总量的 3 ~ 8%;所述的溶剂为无水乙醇。

3. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于 Y、RE 原料为 Y_2O_3 和 RE_2O_3 粉体,粒径在微米级为 2 ~ 20 μm 。

4. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中的过筛为过 60 ~ 200 目筛;过筛后的粉体在马弗炉中的煅烧温度为 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$,煅烧时间为 3 ~ 8h;预压成型的压力为 15 ~ 30MPa;冷等静压二次成型的压力为 150 ~ 250MPa,冷等时间为 3 ~ 10min;成型后再经马弗炉煅烧的温度为 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$,煅烧时间为 3 ~ 8h。

一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用固相反应法制备氧化钇 (Y_2O_3) 基透明陶瓷的制备方法, 尤其涉及一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法, 更确切地说涉及一种以氧化锆 (ZrO_2) 为烧结助剂, 采用两步烧结, 随后进行热等静压后处理方式来制备具有透过率高、均匀性好的 Y_2O_3 基透明陶瓷, 属于先进陶瓷领域。

背景技术

[0002] 自 1995 年日本科学家 Ikesue 以固相反应烧结法实现 Nd:YAG 透明陶瓷的连续激光输出以来, 激光陶瓷材料受到了广泛的关注, 在改善陶瓷的光学质量和探索新的激光材料方面取得了巨大进步。三价镧系元素掺杂的 Y_2O_3 透明陶瓷是非常有前途的激光材料, 具有耐火性好、稳定性好和在较宽的光谱范围内光学透过率高等优点。然而, 由于 Y_2O_3 具有很高的熔点 ($2430^\circ C$), 立方相到六方相的相变温度为 $2350^\circ C$, 单晶制造非常困难, 而 Y_2O_3 透明陶瓷的制备则需要较低的烧结温度。另外, Y_2O_3 的热导率是传统 YAG 材料的两倍左右, 声子能量低, 很好地解决了大功率激光输出的热效应问题, 有利于激光能级向更高层次发展。

[0003] 一般来说, 通过热压烧结或加入烧结助剂氧化钍 (ThO_2), 氧化钪 (HfO_2) 和氧化镧 (La_2O_3) 的常压烧结来制备 Y_2O_3 透明陶瓷。然而, 这些烧结助剂大多价格昂贵且具有毒性。近年来, 采用很多方法合成 Y_2O_3 纳米粉末并最终制备出透明陶瓷。这些方法大部分涉及到复杂的步骤并且需要在空气中暴露很长时间, 可能会造成由于污染导致的透过率降低。

[0004] 两步烧结法提供了一种制备致密纳米陶瓷的方法, 两步烧结法是将试样首先加热到一个较高的温度, 使体系获得一个足以发生晶界扩散的热力学驱动力; 然后快速降温至某一较低温度继续保温, 从而抑制晶界迁移, 并利用晶界扩散作用使试样达到致密。后续采用热等静压处理, 目前, 国内外对热等静压 (HIP) 工艺的研究报道大多集中在金属及其合金方面, 有关陶瓷 HIP 工艺的研究报道相对较少, 试验研究的较多, 生产应用的几乎没有, HIP 烧结陶瓷的技术还不够成熟, 缺乏相应的理论支持。HIP 工艺能有效地消除陶瓷坯体中微小气孔, 减少、缩小大气孔、愈合微裂纹等缺陷, 大大提高了材料的综合性能。

[0005] 在两步烧结法制备透明陶瓷方面, 文献 1 (Zachary Seeley, Nerine Cherepy, Stephen Payne. *Optical Materials Express*, 3 (2013) 908–912) 两步烧结温度分别为 $1575^\circ C$ 保温 5min, 迅速降低到 $1500^\circ C$ 并保温 20h, 后续的热等处理温度范围为 $1525^\circ C$, 在此条件下, 制得了平均晶粒尺寸为 900nm 的透明陶瓷, 但透过率不高, 具体数据并未提及。文献 2 (Karn Serivalsatit, Baris Kokuoz, Basak Yazgan-Kokuoz, etc. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (2010) 1320–1325) 制得了平均晶粒尺寸为 300nm 的 Y_2O_3 透明陶瓷, 在硬度方面比传统方法制备的 Y_2O_3 透明陶瓷高 25%~70%, 两步烧结温度分别为 $1500^\circ C$ 和 $1400^\circ C$, 第一步烧结温度范围的选择原则是在晶粒尺寸还没有迅速长大的阶段, 第二步烧结温度范围选择原则是应在最大线性收缩速率温度之下。最终烧制的 Y_2O_3 透明陶瓷在大于 1200nm 的范围内和单晶透过率相当, 但在 1200nm 以下透过率迅速降低。文献 3 (陈智慧, 李江涛, 胡章贵, 等, *无机材料学报*, 23 (2008) 130–134) 用共沉淀法制备的平均粒径为 50nm

的钇铝石榴石纳米粉体为原料,以 0.5wt% 的正硅酸乙脂为烧结助剂,采用两步烧结的工艺路线制备了 YAG 透明陶瓷。将成型后的素坯在真空炉内首先加热到一个较高的温度(1700 ~ 1800 °C),再快速降温至较低温度(1500 ~ 1600 °C),并在此较低温度下保温 10h。通过抑制晶界迁移,促进晶界扩散,在较低的保温温度下制备了 YAG 透明陶瓷。当两步烧结温度分别为 1800 °C 和 1550 °C 时,YAG 透明陶瓷在可见光下的透过率不足 75%,晶粒尺寸为 6 μ m。文献 4(Yihua Huang, Dongliang Jiang, Jingxian Zhang, etc. J. Am. Ceram. Soc., 92(2009)2883-2887) 第一步烧结温度 T1 为 1450 °C,第二步烧结温度 T2 为 900 ~ 1100 °C,保温 20h,第三步烧结温度 T3 为 1700 °C,制备的 Y₂O₃透明陶瓷晶粒尺寸为 25 μ m,在 580nm 处的透过率为 77%。

[0006] 在以上文献中,由两步烧结工艺制备的透明陶瓷普遍存在透过率不高,部分结果的晶粒尺寸仍在微米量级或需要三步烧结,制得的透明陶瓷力学性质相对较差,过程比较繁琐,效率低,整个制备工艺的花费相对较高。在实际烧结过程中,若两步烧结温度选择过高,无法抑制晶粒的生长,导致晶粒尺寸偏大,若两步烧结温度选择过低,又无法达到陶瓷的致密化,影响透过率,所以选择合适的两步烧结温度和后续热等处理温度,并采用合适用量的 ZrO₂作为烧结助剂,使透明陶瓷完全致密化,气孔全部排出,以此来满足高功率、大尺寸激光器的需求。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了改进现有技术的不足而提供一种采用两步烧结制备采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法,该方法以商业高纯氧化物粉体为原料,采用固相反应法,ZrO₂作为烧结助剂,以无水乙醇作为溶剂,采用干压和冷等静压相结合的成型方法,两步烧结和热等烧结相结合的烧结方式,来制备具有硬度高、均匀性好和透过率良好的 Y₂O₃基透明陶瓷。

[0008] 本发明的技术方案为:本发明提出的一种 Y₂O₃基透明陶瓷的两步烧结制备方法是一种采用真空烧结和热等烧结相结合的制备方法,以高纯氧化物原料为高光学质量透明陶瓷的前提,采用两步真空烧结先加热到一个较高的温度,使体系获得一个足以发生晶界扩散的热力学驱动力;然后快速降温至某一较低温度继续保温,从而抑制晶界迁移,并利用晶界扩散作用使试样达到致密;再借热等静压烧结的后续处理有效地消除陶瓷坯体中微小气孔,减少、缩小大气孔、愈合微裂纹等缺陷,大大提高了材料的综合性能。同时,对于 Y₂O₃基透明陶瓷,陶瓷胚体的烧结致密化过程通常需要烧结助剂的加入,在不产生第二相杂质的基础上,作为陶瓷烧结的必需组分,跟 Y₂O₃的原料组分一起混合加入浆料中,在此选用市售高纯(99.99%及以上)ZrO₂作为烧结助剂。

[0009] 本发明的具体技术方案为:一种采用两步烧结制备氧化钇基透明陶瓷的方法,其特征是所制备粉体满足下式所示的 Y₂O₃组分:(Y_{1-x}RE_x)₂O₃;0.0 ≤ x ≤ 0.3;其中 RE 为稀土元素铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)或铪(Hf)中的一种;具体步骤如下:

[0010] (1) 称料、球磨、干燥与成型:按 (Y_{1-x}RE_x)₂O₃(0.0 ≤ x ≤ 0.3) 组成所需的金属元素摩尔比称量原料粉体,并加入烧结助剂和溶剂;在行星式球磨机上球磨混合 10 ~ 18 小时,整个过程中球磨机转速为 100 ~ 200r/min;(为避免杂质混入,磨球优选高纯氧化锆球,球

磨罐优选尼龙罐;)球磨后的浆料在干燥箱内烘干;然后进行过筛处理,过筛后的粉体在马弗炉中煅烧;成型则先用油压机预压成型,再采用冷等静压二次成型;成型后再经马弗炉煅烧得到 Y_2O_3 素坯;

[0011] (2) 两步烧结过程:选用真空烧结炉将步骤(1)所得素坯进行真空烧结;真空烧结条件为:样品先以升温速率 $0.5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高到温度 T_1 为 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$,然后以冷却速率 $10 \sim 60^\circ\text{C}/\text{min}$ 降到温度 T_2 为 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ 保温 $10 \sim 30\text{h}$;为了得到透明的 Y_2O_3 基陶瓷,经过两步烧结后致密的陶瓷要经过热等静压烧结处理,其中温度为 $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$,压力为 $180 \sim 210\text{MPa}$,时间为 $3 \sim 6\text{h}$;退火抛光后可得到均匀性好、透过率高的氧化钇基透明陶瓷。

[0012] 两步烧结所用的真空烧结温度:第一步真空烧结温度 T_1 ($1200 \sim 1500^\circ\text{C}$)的范围选择原则是在晶粒尺寸还没有迅速长大的阶段,第二步真空烧结温度 T_2 ($1200 \sim 1450^\circ\text{C}$)范围选择原则是应在最大线性收缩速率温度之下。

[0013] 优选上述的烧结助剂为 ZrO_2 ; ZrO_2 用量为 Y 和 RE 摩尔总量的 $3 \sim 8\%$;所述的溶剂为无水乙醇。

[0014] 优选 Y 、 RE 原料为 Y_2O_3 和 RE_2O_3 粉体,粒径在微米级为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0015] 优选步骤(1)中的过筛为过 $60 \sim 200$ 目筛;过筛后的粉体在马弗炉中的煅烧温度为 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$,煅烧时间为 $3 \sim 8\text{h}$;预压成型的压力为 $15 \sim 30\text{MPa}$;冷等静压二次成型的压力为 $150 \sim 250\text{MPa}$,冷等时间为 $3 \sim 10\text{min}$;成型后再经马弗炉煅烧的温度为 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$,煅烧时间为 $3 \sim 8\text{h}$ 。

[0016] 有益效果:

[0017] 1. 用本发明提供的方法制备的 Y_2O_3 基透明陶瓷具有均匀性好、平均晶粒尺寸为 $100 \sim 300\text{nm}$,有效地提高了 Y_2O_3 基透明陶瓷的力学性质。

[0018] 2. 用本发明提供的方法在制备 Y_2O_3 基透明陶瓷过程中,选用高纯原料粉体,并严格控制球磨及真空烧结过程中杂质的引入, Y_2O_3 基透明陶瓷在 1100nm 处的透过率高,非常适用于高功率激光器的增益介质。

[0019] 3. 用本发明提供的方法制备 Y_2O_3 基透明陶瓷,两步烧结温度较低,在短时间即可完成,缩短了实验周期,降低了生产成本,非常适用于 Y_2O_3 基透明陶瓷材料的(半)工业化生产过程。

附图说明

[0020] 图1:实施例2所制备透明陶瓷的透过率曲线;

[0021] 图2:实施例2所制备透明陶瓷抛光后的实物照片。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例(以未掺杂、 $3.0\text{mol}\%$ Tm 、 $30\text{mol}\%$ Yb 掺杂 Y_2O_3 组分为典型实例)对本发明作进一步的说明,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0023] 本发明用以 ZrO_2 为烧结助剂,采用两步烧结方式,来制备 Y_2O_3 基透明陶瓷的3个具体实施例如表1,目标质量以 50g Y_2O_3 为标准。

[0024] 表1

[0025]

组分 \ 样品	1#	2#	3#
Y ₂ O ₃ (g)	50.000	50.000	50.000
RE ₂ O ₃ (g)	0	2.727 (Tm ₂ O ₃)	42.222 (Yb ₂ O ₃)
ZrO ₂ (g)	2.872 (5 mol%)	1.742 (3 mol%)	7.041 (8 mol%)
无水乙醇 (ml)	20	48	35

[0026] 实施例 1[#] (未掺杂, Y₂O₃) :

[0027] 组成如表 1 中 1[#]所示,具体制备方法包括下列步骤:

[0028] ①按表 1 中的组成称量原料,首先将氧化物原料粉体放入尼龙球磨罐中,加入 150g 高纯氧化锆球,并加入烧结助剂、无水乙醇;在行星式球磨机上球磨混合 18 小时,转速为 100r/min,得到两步烧结所用浆料;球磨后的浆料在干燥箱内烘干;然后进行 60 目过筛处理,过筛后的粉体在马弗炉 600℃煅烧 8h;

[0029] ②选用油压机和冷等静压将步骤①所得粉体进行成型。成型条件为:预压压力 15MPa,冷等静压压力 250MPa,冷等时间为 3min,经马弗炉 600℃煅烧 8h 得到 Y₂O₃素坯;

[0030] ③将步骤②所得素坯进行真空和热等烧结,样品先以升温速率 0.5℃/min 升高到温度 T1 (1400℃),然后以冷却速率 30℃/min 降到温度 T2 (1200℃) 保温 10h。为了得到透明的 Y₂O₃基陶瓷,经过两步烧结后致密的陶瓷要经过热等静压烧结处理,温度为 1400℃,压力为 210MPa,时间为 3h。最后可得到均匀性好、透过率高的 Y₂O₃基陶瓷,最后 1450℃空气中退火 10h 即得致密透明陶瓷,经研磨、抛光后,其晶粒尺寸为 250nm,其在 1100nm 处的直线透过率为 83.11%。

[0031] 实施例 2[#] (3mol% Tm:Y₂O₃, (Y_{0.97}Tm_{0.03})₂O₃) :

[0032] 组成如表 1 中 2[#]所示,具体制备方法包括下列步骤:

[0033] ①按表 1 中的组成称量原料,首先将氧化物原料粉体放入尼龙球磨罐中,加入 150g 高纯氧化锆球,并加入烧结助剂、无水乙醇;在行星式球磨机上球磨混合 10 小时,转速为 180r/min,得到两步烧结所用浆料;球磨后的浆料在干燥箱内烘干;然后进行 200 目过筛处理,过筛后的粉体在马弗炉 800℃煅烧 5h;

[0034] ②选用油压机和冷等静压将步骤①所得粉体进行成型。成型条件为:预压压力 18MPa,冷等静压压力 200MPa,冷等时间为 5min,经马弗炉 800℃煅烧 5h 得到 Y₂O₃素坯;

[0035] ③将步骤②所得素坯进行真空和热等烧结,样品先以升温速率 5℃/min 升高到温度 T1 (1200℃),然后以冷却速率 10℃/min 降到温度 T2 (1450℃) 保温 30h。为了得到透明的 Y₂O₃基陶瓷,经过两步烧结后致密的陶瓷要经过热等静压烧结处理,温度为 1600℃,压力为 190MPa,时间为 4h。最后 1450℃空气中退火 10h 即得致密透明陶瓷,经研磨、抛光后,其晶粒尺寸为 120nm,陶瓷样品的透过率曲线 (Lambda 950, Perkin elmer, USA) 和实物照片见图 1 和图 2,陶瓷样品在 1100nm 处的透过率为 83.14%。

[0036] 实施例 3[#] (30mol% Yb:Y₂O₃, (Y_{0.7}Yb_{0.3})₂O₃) :

[0037] 组成如表 1 中 3[#]所示,具体制备方法包括下列步骤:

[0038] ①按表 1 中的组成称量原料, 首先将氧化物原料粉体放入尼龙球磨罐中, 加入 150g 高纯氧化锆球, 并加入烧结助剂、无水乙醇配置浆料; 在行星式球磨机上球磨混合 15 小时, 转速为 140r/min, 得到两步烧结所用浆料; 球磨后的浆料在干燥箱内烘干; 然后进行 150 目过筛处理, 过筛后的粉体在马弗炉 1000℃煅烧 3h;

[0039] ②选用油压机和冷等静压将步骤①所得粉体进行成型。成型条件为: 预压压力 30MPa, 冷等静压压力 150MPa, 冷等时间为 10min, 经马弗炉 1000℃煅烧 3h 得到 Y_2O_3 素坯;

[0040] ③将步骤②所得素坯进行真空和热等烧结, 样品先以升温速率 20℃/min 升高到温度 T1 (1500℃), 然后以冷却速率 50℃/min 降到温度 T2 (1380℃) 保温 20h。为了得到透明的 Y_2O_3 基陶瓷, 经过两步烧结后致密的陶瓷要经过热等静压烧结处理, 温度为 1700℃, 压力为 180MPa, 时间为 6h。最后 1450℃空气中退火 10h 即得致密透明陶瓷, 经研磨、抛光后, 其晶粒尺寸为 100nm, 陶瓷样品在 1100nm 处的透过率为 83.26%。

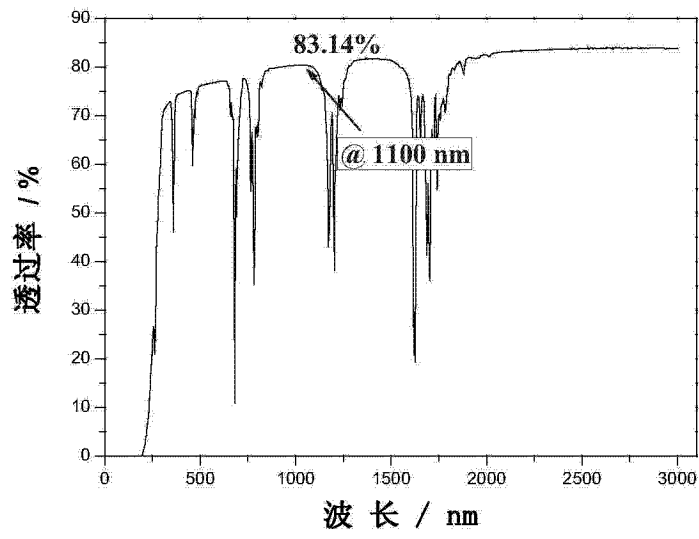


图 1

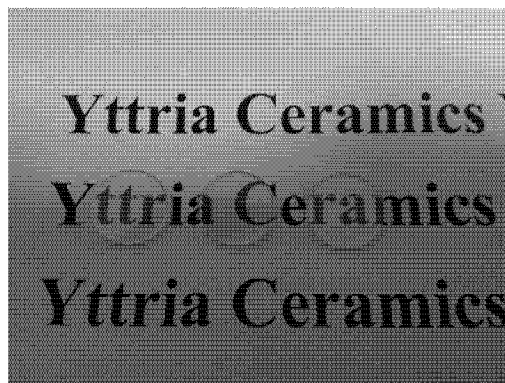


图 2