



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106927808 B

(45)授权公告日 2020.05.01

(21)申请号 201710228775.8

C04B 35/622(2006.01)

(22)申请日 2017.04.10

C04B 35/624(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106927808 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 山东大学

地址 250199 山东省济南市历城区山大南路27号

(72)发明人 陈代荣 孟强 贾玉娜 焦秀玲
朱超 柴鲁宁

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 杨磊

(51)Int.Cl.

D01F 1/10(2006.01)

C04B 35/44(2006.01)

C04B 35/505(2006.01)

(56)对比文件

CN 101586270 A,2009.11.25,

CN 104005115 A,2014.08.27,

US 5348918 A,1994.09.20,

US 5352642 A,1994.10.04,

R. C. Pullar.The Manufacture of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Fibres by Blow Spinning from a Sol-Gel Precursor.《Journal of the European Ceramic Society》.1998,第1759-1764页.

Bruce H. King.Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Colloidal Sols.《Journal of the American Ceramic Socieg》.1995,第2141-2148页.

审查员 颜宏艳

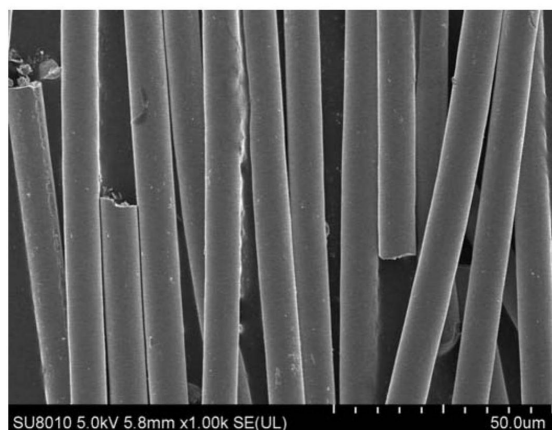
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,该方法利用含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶、 γ -Al₂O₃纳米分散液、氧化钇溶胶、冰醋酸和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备可纺性前驱体溶胶,采用干法纺丝技术制备凝胶连续纤维,再经过热处理得到直径6-12 μm 的钇铝石榴石连续纤维。本发明采用溶胶-凝胶法制备的前驱体溶胶均匀稳定,可长时间存放。采用干法纺丝制备的凝胶连续纤维长度可达3000米,热处理后的纤维表面光滑,内部结构紧密,强度高,且有很好的柔韧性,在高温使用过程中,高温蠕变小,可广泛用于航空航天等工业的复合材料及热防护材料。本发明工艺简单,生产周期短,易于实现工业化。



1. 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

(1) 可纺性前驱体溶胶的制备

将含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $Al_{100}H$ 纳米分散液混合并加入氧化钇溶胶,30-40℃水浴搅拌,搅拌过程中加入冰醋酸,然后加入稀硝酸调节pH值至1-3,加入纺丝助剂PVP,搅拌混合均匀,设定老化温度为25-80℃,将纺丝液老化至黏度为400-600Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶;

所述含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶中氧化铝含量为15-35wt%,氧化钇溶胶的固含量为10-30wt%, γ - $Al_{100}H$ 纳米分散液的固含量为8.5-15wt%,氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:(1-2),PVP加入量为总固含量的0.5-5wt%;含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $Al_{100}H$ 纳米分散液的主要成分以氧化铝计,氧化钇和氧化铝的摩尔比为1:(1-2);

所述的含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶按以下方法制备:

以铝粉和铝盐溶液为原料,铝盐和铝粉的摩尔比为1:(1-5),加热回流反应至铝粉完全反应,冷却、过滤,即得到含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶,胶粒粒径 $\leq 5nm$;

(2) 干法纺丝制备YAG凝胶纤维

将步骤(1)制备的前驱体可纺性溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,干法纺丝工艺条件:喷丝板孔数为15-800个,喷丝板孔径为0.06-0.15mm,收丝速度为60-180m/min,空气温度为18-40℃,空气湿度为20-70%;

(3) YAG凝胶纤维陶瓷化

将步骤(2)制得的YAG凝胶纤维陶瓷化,以0.5-3℃/min的速度升温至450-600℃,在此温度保温0.5-2h,再以3-10℃/min的速度升温至900-1400℃,在此温度保温0.5-2h,即得钇铝石榴石连续纤维。

2. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)中含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶中 Al_{13} 胶粒的质量含量为20-25wt%, γ - $Al_{100}H$ 纳米分散液的固含量为10-15wt%,氧化钇溶胶固含量为15wt%,纺丝助剂PVP的加入量为总固含量的1wt%。

3. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $Al_{100}H$ 纳米分散液中氧化铝含量的质量比为(3-9):1。

4. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)中老化温度为35-50℃,老化至黏度为450-550Pa·s。

5. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)中老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行。

6. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:(1.1-1.5)。

7. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,加入稀硝酸调节pH值至1.5-2.5。

8. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(2)中喷丝板孔径为0.06-0.10mm,收丝速度为80-140m/min。

9. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(2)中空气温度为25-35℃,空气湿度为30-45%。

10. 根据权利要求1所述的钇铝石榴石连续纤维的制备方法,其特征在于,步骤(3)中

YAG凝胶纤维以 $0.8-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $450-600^{\circ}\text{C}$,在此温度保温1-2h;再以 $3-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $900-1400^{\circ}\text{C}$,在此温度保温1-2h。

一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钇铝石榴石 (YAG) 连续纤维的制备方法,属于无机非金属材料领域。

背景技术

[0002] 氧化铝纤维是高性能无机陶瓷纤维的一种,其主要成分为氧化铝,有的还添加有氧化硅、氧化硼、氧化锆等非金属氧化物和金属氧化物组分。按形态可分为短纤维、连续纤维、晶须等不同类型,其中连续纤维的直径一般在 $10\mu\text{m}$ 左右,长度可达几千米。钇铝石榴石连续纤维属于氧化铝纤维中的一种,是 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的复合氧化物,其熔点高达 1970°C ,化学性质稳定。钇铝石榴石纤维不仅具有高强度、高模量、耐高温等优良性能,还具有优异的抗高温蠕变性能,可广泛用作绝热耐火材料和结构增强材料。

[0003] 目前制备钇铝石榴石纤维的方法有熔融法和化学法,熔融法一般采用铝和钇的氧化物为主要原料,通过高温加热获取熔融液,再将熔融液纺丝成纤(参见:硅酸盐通报2009, 28, 132); Mileiko等按化学计量比混合 Al_2O_3 和 Y_2O_3 熔融液,将熔融液浸润到具有连续圆柱状通道的钼基模具中,熔融液在通道内冷却结晶后形成纤维,将纤维和模具分离后即可获得钇铝石榴石纤维,该纤维的弯曲强度最高可达 1GPa ,在 1100°C 下抗蠕变强度为 169MPa (参见:J. Eur. Ceram. Soc. 2002, 22, 1831); Maston等按比例混合 Al_2O_3 和 Y_2O_3 后熔融,然后从特制的设备中直接拉制出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶纤维(参见:J. Eur. Ceram. Soc. 1999, 19, 2487)。然而,由于YAG熔点较高,采用熔融法制备YAG纤维需要耐高温设备,且生产工艺难度大,成本高,这限制了YAG纤维的发展和应用。

[0004] 化学法主要是采用溶胶-凝胶法,溶胶-凝胶法就是将含高化学活性组分的化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而成的氧化物或其它化合物固体的方法。Towata等以异丙醇铝和异丙醇钇为前驱体原料,辅助加入水、盐酸、纳米氧化铝粉、粘度调节剂合成了YAG纺丝原液,凝胶纤维高温烧结获得钇铝石榴石晶体纤维和YAG/ Al_2O_3 共晶纤维(参见:Composites Part A 2001, 32, 1127),由于金属醇盐的价格比较昂贵,成本太高,限制了利用金属醇盐制备YAG材料的发展; Pullar等采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 YCl_3 或 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 为主要原料,氨水为沉淀剂,硝酸为胶溶剂,通过溶胶-凝胶法制备出YAG纤维,该方法采用喷吹纺丝技术,得到的是短纤维(参见:Mater. Lett. 1999, 39, 173); Shojaie-Bahaabad等采用铝粉、氯化铝、盐酸和氧化钇为原料,通过溶胶-凝胶法制备了YAG/ Al_2O_3 复合纤维,经 1400°C 热处理后纤维的晶粒尺寸在 $100\text{--}200\text{nm}$,该方法只对前驱体凝胶的流变性能和纺丝性能进行了详细的分析,但没有探讨纤维的强度等其它性能(参见:Ceram. Int. 2007, 7, 32); US005217933A公开了一种钇铝石榴石纤维的制备方法,采用氯化铝、铝粉、甲酸、乙酸、乳酸,硝酸等原料,按氧化钇和与氧化铝不同的摩尔比例制备出钇铝石榴石陶瓷纤维,该方法加入了大量有机酸,导致溶胶合成反应较为复杂。

[0005] 李呈顺等以廉价的铝粉、工业盐酸和醋酸钇为主要原料,制备了高性能的多晶钇铝石榴石纤维,纤维经热处理到 900°C 时可获得纯相的钇铝石榴石晶体。经 1550°C 热处理

后,所得到的多晶钇铝石榴石纤维的平均粒径约200nm,拉伸强度为485MPa(参见:硅酸盐学报2009,37,1165);CN105002601A公开了一种多晶 Al_2O_3 -YAG复相纤维或纯YAG纤维的制备方法,采用氯化铝、铝微粉、硝酸钇、醋酸钇、醋酸为原料制备前驱体溶胶,经离心纺丝后制得钇铝石榴石凝胶纤维,干燥、热处理后得到多晶 Al_2O_3 -YAG复相纤维或纯YAG纤维,但是,上述文献描述的纤维是采用离心甩丝技术制得的短纤维,不可进行2维或3维编织。CN102011215A公开了一种溶胶-凝胶法制备钇铝石榴石连续纤维的方法,采用无机铝盐、金属铝、氧化钇、醋酸为原料,加入一定量的纺丝助剂,浓缩纺丝后即可得到钇铝石榴石基纤维原丝,将凝胶纤维干燥、烧结后得到钇铝石榴石基连续纤维。但是,此方法没有对纤维长度进行探讨,且在纺丝原液制备过程中耗时太大,若进行工业化生产,则生产效率较低。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种操作工艺简单可控,生产周期短,成本低,易于实现工业化的钇铝石榴石连续纤维的制备方法。

[0007] 本发明以含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶、 γ - $\text{Al}100\text{H}$ (水合氧化铝)纳米分散液和氧化钇溶胶为原料,按比例加入冰醋酸和稀硝酸,并以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)做纺丝助剂,通过溶胶-凝胶结合干法纺丝制得钇铝石榴石凝胶纤维,经煅烧后形成YAG连续纤维。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0010] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0011] 将含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $\text{Al}100\text{H}$ 纳米分散液混合并加入氧化钇溶胶,30-40℃水浴搅拌,搅拌过程中加入冰醋酸,然后加入稀硝酸调节pH值至1-3,加入纺丝助剂PVP,搅拌混合均匀,设定老化温度为25-80℃,将纺丝液老化至黏度为400-600Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶;

[0012] 所述含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶中氧化铝含量为15-35wt%,氧化钇溶胶的固含量为10-30wt%, γ - $\text{Al}100\text{H}$ 纳米分散液的固含量为8.5-15wt%,氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:(1-2),PVP加入量为总固含量的0.5-5wt%;含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $\text{Al}100\text{H}$ 纳米分散液的主要成分以氧化铝计,氧化钇和氧化铝的摩尔比为1:(1-2);

[0013] (2) 干法纺丝制备YAG凝胶纤维

[0014] 将步骤(1)制备的前驱体可纺性溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,干法纺丝工艺条件:喷丝板孔数为15-800个,喷丝板孔径为0.06-0.15mm,收丝速度为60-180m/min,空气温度为18-40℃,空气湿度为20-70%;

[0015] (3) YAG凝胶纤维陶瓷化

[0016] 将步骤(2)制得的YAG凝胶纤维陶瓷化,以0.5-3℃/min的速度升温至450-600℃,在此温度保温0.5-2h,再以3-10℃/min的速度升温至900-1400℃,在此温度保温0.5-2h,即得钇铝石榴石连续纤维。

[0017] 根据本发明,优选的,步骤(1)中含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶中 Al_{13} 胶粒的质量含量为20-25wt%, γ - $\text{Al}100\text{H}$ 纳米分散液的固含量为10-15wt%,氧化钇溶胶固含量为15wt%,纺丝助剂PVP的加入量为总固含量的1wt%;

[0018] 根据本发明,优选的,含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ - $\text{Al}100\text{H}$ 纳米分散液中氧化铝

含量的质量比为(3-9):1。

[0019] 根据本发明,优选的,步骤(1)中老化温度为35-50℃,老化至黏度为450-550Pa·s。

[0020] 根据本发明,优选的,步骤(1)中老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行。

[0021] 根据本发明,优选的,步骤(1)中氧化钪与冰醋酸的摩尔比为1:(1.1-1.5)。

[0022] 根据本发明,优选的,加入稀硝酸调节pH值至1.5-2.5。

[0023] 根据本发明,优选的,步骤(1)中所述的含Al₁₃胶粒的氧化铝溶胶按以下方法制备:

[0024] 以铝粉和铝盐溶液为原料,铝盐和铝粉的摩尔比为1:(1-5),加热回流反应至铝粉完全反应,冷却、过滤,即得到含Al₁₃胶粒的氧化铝溶胶,胶粒粒径≤5nm。优选的,所述的铝盐为氯化铝、硝酸铝或硫酸铝。

[0025] 根据本发明,优选的,步骤(2)中喷丝板孔径为0.06-0.10mm,收丝速度为80-140m/min。

[0026] 根据本发明,优选的,步骤(2)中空气温度为25-35℃,空气湿度为30-45%。

[0027] 根据本发明,优选的,步骤(3)中YAG凝胶纤维以0.8-1℃/min的速度升温至450-600℃,在此温度保温1-2h;再以3-5℃/min的速度升温至900-1400℃,在此温度保温1-2h。

[0028] 本发明方法制备的钪铝石榴石连续纤维属于立方晶系,具有石榴石晶体结构;纤维直径为6-12μm,无渣球,纤维长度可达数千米;纤维表面光滑且内部结构致密,有很好的柔韧性,强度高。

[0029] 本发明的原理:

[0030] 本发明可纺性前驱体溶胶制备过程是几种金属无机盐溶胶的混合,可以很好的控制前驱体溶胶的均匀性,且反应原料通过水解、缩聚容易得到线性粒子,从而有利于少支链高聚链状胶粒的产生;前驱体溶胶中加入冰醋酸,有利于提高溶胶的纺丝性能。这可能是由于:醋酸水解产生的醋酸根离子与金属离子结合,形成络合物,从而分子之间形成链状或网状结构,有利于溶胶的纺丝性能。

[0031] 本发明采用干法纺丝技术制备YAG连续纤维,其中喷丝板孔数在15-800之间,孔径为0.06-0.15mm,由特种合金钢制成。纺丝原液从喷丝板孔眼中被压出进入纺丝甬道,与通入甬道中的热空气流进行换热,原液细流中的溶剂快速挥发并被热空气流带走。在逐步脱去溶剂的同时,原液细流发生固化,并在收丝机卷绕拉力的作用下伸长变细而形成初生纤维,缠绕于收丝辊上。纺丝速度主要取决于溶胶的性质和溶剂的挥发速度。与其它方法相比,此方法更易制得连续纤维。

[0032] 本发明的技术特点及优良效果如下:

[0033] 1) 本发明制备的钪铝石榴石连续纤维直径均匀,无渣球,纤维长度可达数千米,纤维表面光滑且内部结构紧密,不易断裂,有很好的柔韧性。此外,纤维的热稳定性好,力学性质稳定,经1200热处理后的纤维单丝拉伸强度平均可达1GPa,具有良好的抗高温蠕变性。

[0034] 2) 本发明前驱体制备过程操作简单,可大大减少可纺性前驱体溶胶的制备时间,生产周期短,易于实现工业化。

[0035] 3) 本发明采用溶胶-凝胶方法制备YAG连续纤维,所制备的前驱体溶胶性质稳定,可长时间存放。

[0036] 4) 本发明老化过程在真空度0.095MPa条件下进行,大大减少了溶胶老化时间,可

进行工业化生产。

[0037] 5) 本发明采用干法纺丝, 纺丝速度较高且所得纤维的结构较致密, 与其它方法比较更易制得连续纤维, 本发明所制得的YAG连续纤维长度可达数千米, 可利用收丝设备将纤维缠绕于收丝辊上。

附图说明:

[0038] 图1是本发明实施例1不同温度烧结所得YAG连续纤维的XRD谱图。

[0039] 图2是本发明实施例1所得的YAG连续凝胶纤维的光学照片。

[0040] 图3是本发明实施例1所得YAG连续纤维的SEM照片。

[0041] 图4是本发明实施例1所得YAG连续纤维高倍放大的SEM照片。

[0042] 图5是本发明实施例1所得YAG连续纤维截面高倍放大的SEM照片。

具体实施方式:

[0043] 下面结合实施例对本发明做进一步说明, 但不限于此。

[0044] 实施例中所所述的含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶按以下方法制备得到:

[0045] 以铝粉和铝盐溶液为原料, 铝盐和铝粉的摩尔比为1:(1-5), 加热回流反应至铝粉完全反应, 冷却、过滤, 即得到含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶, Al_{13} 胶粒的质量含量为20-25wt%, 胶粒粒径 $\leq 5nm$, 所述的铝盐为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝。

[0046] 实施例1

[0047] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法, 包括步骤如下:

[0048] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0049] 将925.2g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和419.6g $\gamma-Al_2O_3$ 纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合, 利用分散机搅拌至均匀, 按 $n(Al_2O_3):n(Y_2O_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%), 35℃水浴搅拌, 搅拌过程中加入450g冰醋酸, 其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25, 然后加入173g稀硝酸调节pH值至2.0, 加入39.6g PVP溶液, 搅拌混合均匀。

[0050] 设定老化温度为40℃, 老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行, 将混合溶胶老化至黏度为500Pa·s, 得到前驱体可纺性溶胶。

[0051] (2) 干法纺丝制备凝胶纤维

[0052] 将步骤(1)制备的前驱体溶胶进行干法纺丝, 得到YAG凝胶纤维, 工艺条件: 喷丝板孔径为0.06mm, 收丝速度为100m/min, 空气温度为25-30℃, 空气湿度为30-40%, 如图2所示, 纤维长度可达数千米。

[0053] (3) YAG凝胶纤维陶瓷化

[0054] 将步骤(2)制备的YAG凝胶纤维陶瓷化, 工艺条件: 以1℃/min的速度升温至500℃, 在此温度保温1h, 再以5℃/min的速度升温至1200℃, 在此温度保温2h, 得到YAG连续纤维。所得钇铝石榴石连续纤维直径为7.7-8.5 μm , 纤维收缩率约为30%, 纤维表面光滑, 内部结构致密, XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相, 纤维单丝拉伸强度平均为932MPa。

[0055] 本实施例步骤(3) YAG凝胶纤维陶瓷化过程中, 选择最终的烧结温度分别为700℃、800℃、900℃、1000℃, 得到的钇铝石榴石连续纤维的XRD谱图如图1所示, 烧结温度为800℃

时得到的YAG纤维开始石榴石化,当烧结温度为1000℃时,已全部转化为钇铝石榴石晶相。

[0056] 本实施例制得的钇铝石榴石连续纤维的SEM照片如图3所示,高倍放大的SEM照片如图4所示,纤维截面高倍放大的SEM照片如图5所示。由图3、4、5可知,纤维直径均匀,无渣球且表面光滑;纤维内部结构紧密,晶粒间气孔数量少,有利于纤维机械强度的提高。

[0057] 对比例1

[0058] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0059] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0060] 按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量比将1156.5g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%)混合,35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入450g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25,然后加入138g稀硝酸调节pH值至2.0,加入98.9g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0061] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将混合溶胶老化至黏度为513Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0062] (2) 干法纺丝制备凝胶纤维

[0063] 将步骤(1)制备的前驱体溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,工艺条件:喷丝板孔径为0.06mm,收丝速度为80m/min,空气温度为25-30℃,空气湿度为30-40%。

[0064] 步骤(3)同实施例1。

[0065] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为9.5-10.2μm,纺丝过程中凝胶纤维易断且直径较粗,纤维收缩率约为33%;纤维表面有渣球且内部结构不致密,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为494MPa。可见单独采用含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶作为氧化铝源,严重影响钇铝石榴石连续纤维的单丝拉伸强度。

[0066] 实施例2

[0067] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0068] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0069] 将925.2g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和419.6g γ -Al100H纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入450g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25,此时pH值为3.8,加入98.9g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0070] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将混合溶胶老化至黏度为496Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0071] 步骤(2)同实施例1。

[0072] 步骤(3)同实施例1。

[0073] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为7.8-9.0μm;纤维收缩率约为32%,纤维表面较光滑但晶粒间气孔数量较多,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为583MPa。

[0074] 实施例3

[0075] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0076] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0077] 将925.2g含有Al₁₃胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和419.6g γ -Al_{100H}纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入486g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.35,然后加入195g稀硝酸调节pH值至1.8,加入98.9g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0078] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将混合溶胶老化至黏度为520Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0079] 步骤(2)同实施例1。

[0080] 步骤(3)同实施例1。

[0081] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为7.8-9.0 μm ;纤维收缩率约为32%,纤维表面光滑,内部结构致密,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为913MPa。

[0082] 实施例4

[0083] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0084] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0085] 将925.2g含有Al₁₃胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和419.6g γ -Al_{100H}纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入720g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:2,然后加入159g稀硝酸调节pH值至1.8,加入98.9g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0086] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将混合溶胶老化至黏度为515Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0087] (2) 干法纺丝制备凝胶纤维

[0088] 将步骤(1)制备的前驱体溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,工艺条件:喷丝板孔径为0.06mm,收丝速度为80m/min,空气温度为25-30℃,空气湿度为30-40%,如图2所示,纤维长度可达数千米。

[0089] 步骤(3)同实施例1。

[0090] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为8.5-9.5 μm ,纺丝过程中凝胶纤维易断且直径较粗;纤维收缩率约为34%,纤维表面较光滑,晶粒间气孔数量较多,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为700MPa。

[0091] 实施例5

[0092] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0093] 步骤(1)同实施例1。

[0094] (2) 干法纺丝制备凝胶纤维

[0095] 将步骤(1)制备的前驱体溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,工艺条件:喷丝板孔径为0.1mm,收丝速度为120m/min,空气温度为30-35℃,空气湿度为30-40%。

[0096] (3) YAG凝胶纤维陶瓷化

[0097] 将步骤(2)制备的YAG凝胶纤维陶瓷化,工艺条件:以0.8℃/min的速度升温至500℃,在此温度保温1h,再以4℃/min的速度升温至1200℃,在此温度保温2h,得到YAG连续纤维。

[0098] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为8.5-9.8 μm ,纤维收缩率约为30%,纤维表面光滑,内部结构致密,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为826MPa。

[0099] 实施例6

[0100] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0101] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0102] 将809.6g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和629.4g γ -Al₁₀₀H纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入450g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25,然后加入173g稀硝酸调节pH值至2.0,加入39.6g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0103] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将纺丝液老化至黏度为485Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0104] 步骤(2)同实施例1。

[0105] 步骤(3)同实施例1。

[0106] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为7.1-8.5 μm ,纤维收缩率约30%,纤维表面光滑,内部结构致密,XRD测试纤维晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为809MPa。

[0107] 实施例7

[0108] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0109] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0110] 将925.2g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和419.6g γ -Al₁₀₀H纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=5:3$ 的计量组成加入2258.1g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),然后加入固含量为22%的醋酸锆54.9g,35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入450g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25,最后加入173g稀硝酸调节pH值至2.0,加入40.4g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0111] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将纺丝液老化至黏度为500Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0112] 步骤(2)同实施例1。

[0113] 步骤(3)同实施例1。

[0114] 所得钇铝石榴石连续纤维直径为6.7-8.5 μm ,纤维收缩率约为29%,纤维表面光滑,内部结构致密,XRD测试纤维主晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为950MPa。

[0115] 实施例8

[0116] 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法,包括步骤如下:

[0117] (1) 可纺性前驱体溶胶的制备

[0118] 将1184.3g含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为22.04wt%)和537.1g γ -Al₁₀₀H纳米分散液(固含量为12.15wt%)混合,利用分散机搅拌至均匀,按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=2:1$ 的计量组成加入2408.6g氧化钇溶胶(固含量为15wt%),35℃水浴搅拌,搅拌过程中加入450g冰醋酸,其中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为1:1.25,然后加入206g稀硝酸调节pH值至2.0,加入45.8g PVP溶液,搅拌混合均匀。

[0119] 设定老化温度为40℃,老化过程在真空度为0.095MPa条件下进行,将纺丝液老化至黏度为515Pa·s,得到前驱体可纺性溶胶。

[0120] (2) 干法纺丝制备凝胶纤维

[0121] 将步骤(1)制备的前驱体溶胶进行干法纺丝,得到YAG凝胶纤维,工艺条件:喷丝板孔径为0.06mm,收丝速度为100m/min,空气温度为25-30℃,空气湿度为25-35%。

[0122] (3) YAG凝胶纤维陶瓷化

[0123] 将步骤(2)制备的YAG凝胶纤维陶瓷化,工艺条件:以1℃/min的速度升温至450℃,在此温度保温1h,再以5℃/min的速度升温至1200℃,在此温度保温2h,得到YAG连续纤维。

[0124] 所得钇铝石榴石连续纤维直径约为7.5-8.4μm,纤维收缩率约为33%,纤维表面光滑,内部结构致密,XRD测试纤维主晶相为钇铝石榴石晶相,纤维单丝拉伸强度平均为1077MPa。

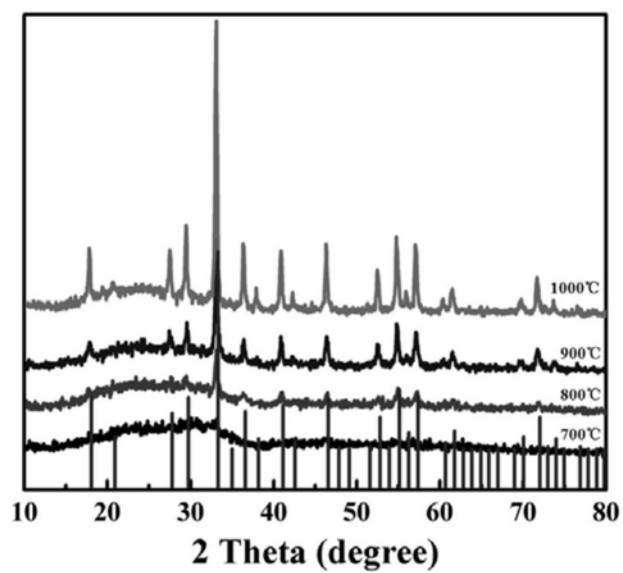


图1



图2

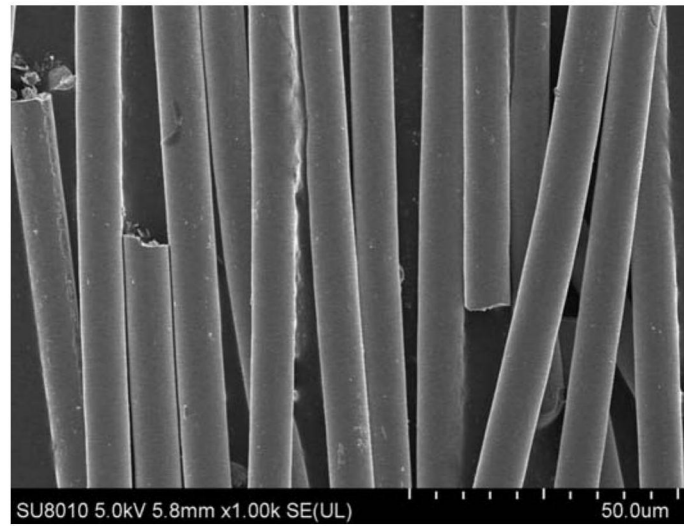


图3

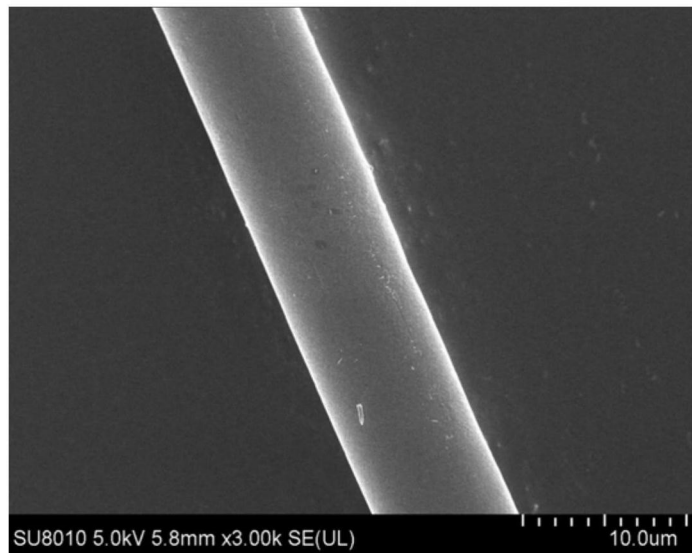


图4

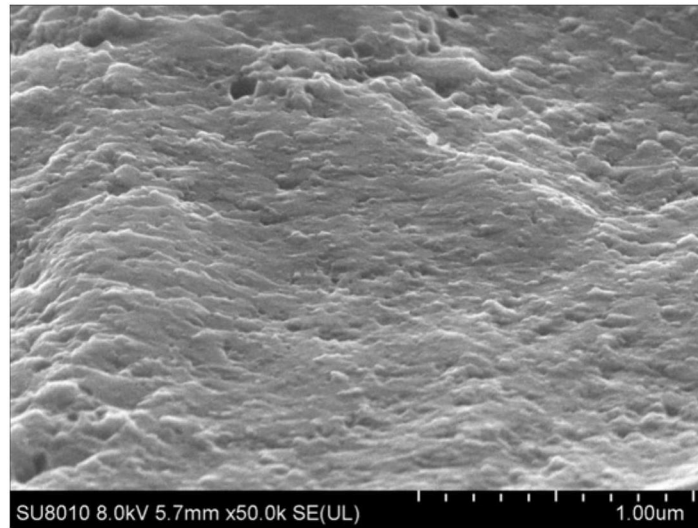


图5