(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 10 月 18 日 (18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/188280 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/44 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
D01F 9/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104314

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710228775.8 2017年4月10日 (10.04.2017) CN

(71) 申请人: 山 东 大 学 (SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 陈 代 荣 (CHEN, Dairong); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 孟强 (MENG, Qiang); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 贾 玉 娜 (JIA, Yuna); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 焦 秀 玲 (JIAO, Xiuling); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 朱 超 (ZHU, Chao); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 柴 鲁 宁 (CHAI, Luning); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司 (JINAN JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国山东省济南市历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 关于发明人身份 (细则4.17(i))

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR YTTRIUM ALUMINUM GARNET CONTINUOUS FIBER

(54) 发明名称: 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法

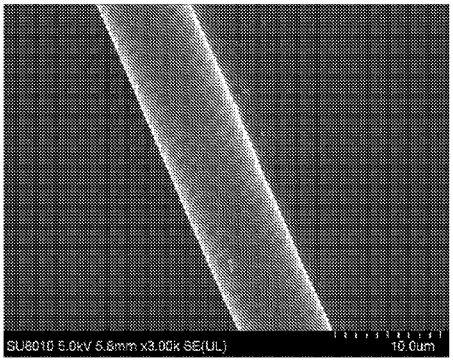


图 4

(57) **Abstract:** A preparation method for an yttrium aluminum garnet continuous fiber. The method prepares a spinnable precursor sol by utilizing an Al_{13} colloidal particles contained alumina sol, γ-AlOOH nano-dispersion, yttria sol, glacial acetic acid and polyvinylpyrrolidone, then prepares a gel continuous fiber by adopting a dry spinning technique, and carries out a heat treatment to obtain the yttrium aluminum garnet continuous fiber.

(57) 摘要: 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-AlOOH纳米分散液、氧化钇溶胶、冰醋酸和聚乙烯吡咯烷酮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，再经过热处理得到钇铝石榴石连续纤维。

WO 2018/188280 A1

一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法

技术领域

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

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 10μm 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。

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 Al_2O_3/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。

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$Al(NO_3)_3$、YCl_3或$Y(NO_3)_3$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100-200nm，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。

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

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。

本发明以含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶、γ-AlOOH（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。

本发明的技术方案如下：

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-AlOOH 纳米分散液混合并加入氧化钇溶胶，30-40°C 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°C，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-AlOOH 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-AlOOH 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)；

(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°C，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°C/min 的速度升温至 450-600°C，在此温度保温 0.5-2h，再以 3-10°C/min 的速度升温至 900-1400°C，在此温度保温 0.5-2h，即得钇铝石榴石连续纤维。

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-AlOOH 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%；

根据本发明，优选的，含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶和 γ-AlOOH 纳米分散液中氧化铝含量的质量比为（3-9）：1。

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

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。

根据本发明，优选的，步骤(1)中氧化钇与冰醋酸的摩尔比为 1:(1.1-1.5)。

根据本发明，优选的，加入稀硝酸调节 pH 值至 1.5-2.5。

根据本发明，优选的，步骤(1)中所述的含 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≤5nm。优选的，所述的铝盐为氯化铝、硝酸铝或硫酸铝。

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。

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

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

本发明方法制备的钇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。

本发明的原理：

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。

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。

本发明的技术特点及优良效果如下：

1)本发明制备的钇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。

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。

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。

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。

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：

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。

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。

图 3 是本发明实施例 1 所得 YAG 连续纤维的 SEM 照片。

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。

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：

下面结合实施例对本发明做进一步说明，但不限于此。

实施例中所述的含 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶按以下方法制备得到：

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≤5nm，所述的铝盐为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝。

实施例 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 925.2g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 419.6g γ-AlOOH 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

(2)干法纺丝制备凝胶纤维

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°C，空气湿度为 30-40%，如图 2 所示，纤维长度可达数千米。

(3)YAG 凝胶纤维陶瓷化

将步骤(2)制备的 YAG 凝胶纤维陶瓷化，工艺条件：以 1°C/min 的速度升温至 500°C，在此温度保温 1h，再以 5°C/min 的速度升温至 1200°C，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 7.7-8.5μm，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。

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°C、800°C、900°C、1000°C，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。

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。

对比例 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

按 $n(Al_2O_3):n(Y_2O_3)=5:3$ 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

(2)干法纺丝制备凝胶纤维

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°C，空气湿度为 30-40%。

步骤(3)同实施例 1。

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。

实施例 2

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 925.2g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 419.6g γ-AlOOH 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

步骤(2)同实施例 1。

步骤(3)同实施例 1。

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。

实施例 3

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 925.2g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 419.6g γ-AlOOH 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

步骤(2)同实施例 1。

步骤(3)同实施例 1。

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。

实施例 4

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 925.2g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 419.6g γ-AlOOH 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

(2)干法纺丝制备凝胶纤维

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°C，空气湿度为 30-40%，如图 2 所示，纤维长度可达数千米。

步骤(3)同实施例 1。

所得钇铝石榴石连续纤维直径为 8.5-9.5μm，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。

实施例 5

一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法，包括步骤如下：

步骤(1)同实施例 1。

(2)干法纺丝制备凝胶纤维

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°C，空气湿度为 30-40%。

(3)YAG 凝胶纤维陶瓷化

将步骤(2)制备的 YAG 凝胶纤维陶瓷化，工艺条件：以 0.8°C/min 的速度升温至 500°C，在此温度保温 1h，再以 4°C/min 的速度升温至 1200°C，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 8.5-9.8μm，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。

实施例 6

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 809.6g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 629.4g γ-AlOOH 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°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

步骤(2)同实施例 1。

步骤(3)同实施例 1。

所得钇铝石榴石连续纤维直径为 7.1-8.5μm，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。

实施例 7

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 925.2g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 419.6g γ-AlOOH 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%)，然后加入固含量为 22%的醋酸锆 54.9g，35°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

步骤(2)同实施例 1。

步骤(3)同实施例 1。

所得钇铝石榴石连续纤维直径为 6.7-8.5μm，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。

实施例 8

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 1184.3g 含有 Al_{13} 胶粒的氧化铝溶胶(固含量为 22.04wt%)和 537.1g γ-AlOOH 纳米分散液(固含量为 12.15wt%)混合，利用分散机搅拌至均匀，按 $n(Al_2O_3):n(Y_2O_3)=2:1$ 的计量组成加入 2408.6g 氧化钇溶胶(固含量为 15wt%)，35°C 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。

设定老化温度为 40°C，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。

(2)干法纺丝制备凝胶纤维

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°C，空气湿度为 25-35%。

(3)YAG 凝胶纤维陶瓷化

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

权 利 要 求 书

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-AlOOH 纳米分散液混合并加入氧化钇溶胶，30-40°C 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°C，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-AlOOH 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-AlOOH 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)；

(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°C，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°C/min 的速度升温至 450-600°C，在此温度保温 0.5-2h，再以 3-10°C/min 的速度升温至 900-1400°C，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-AlOOH 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-AlOOH 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°C，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°C，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°C/min 的速度升温至 450-600°C，在此温度保温 1-2h；再以 3-5°C/min 的速度升温至 900-1400°C，在此温度保温 1-2h。

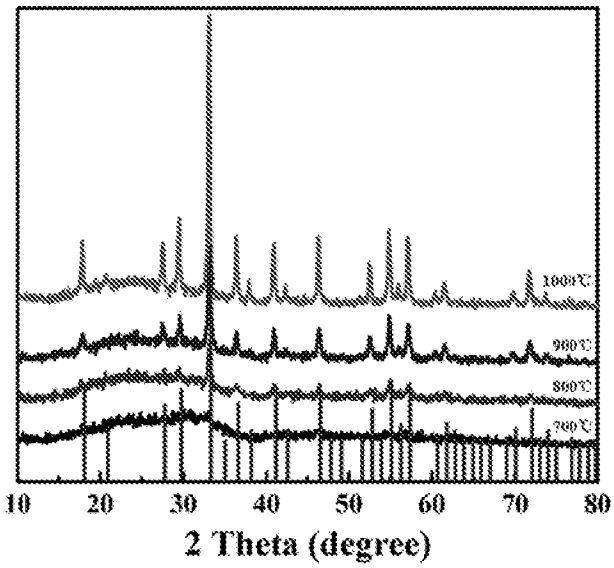


图 1

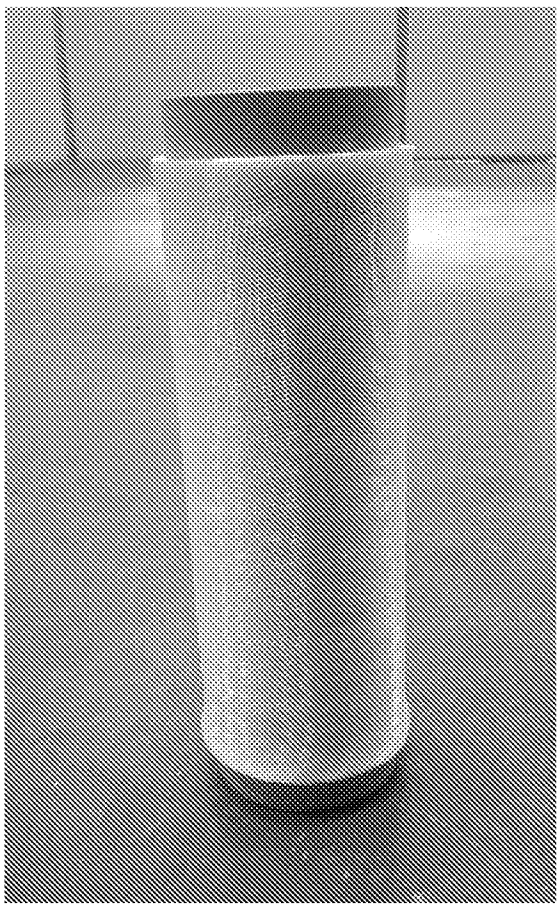


图 2

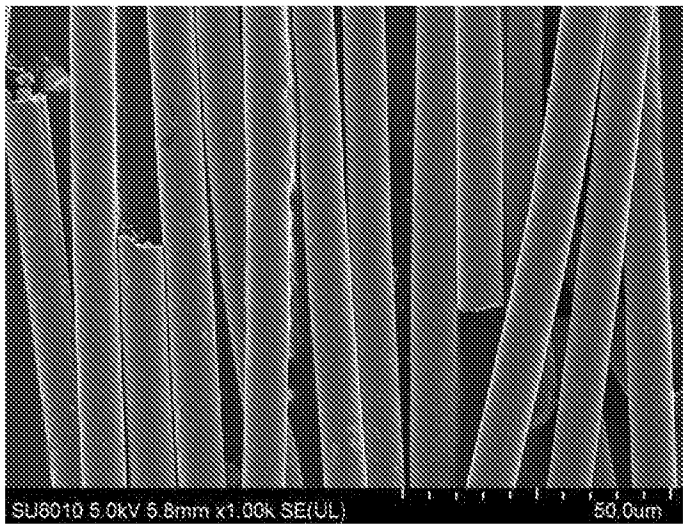

SU8010 5.0kV 5.8mm x1.00k SE(UL)
50.0um

图 3

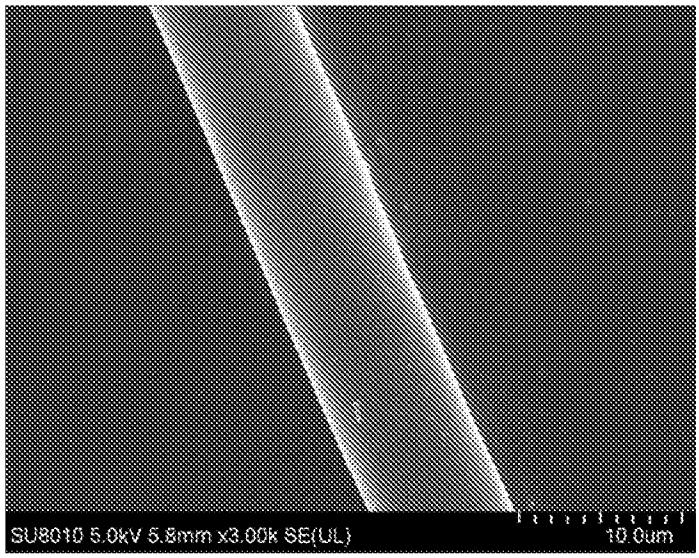

SU8010 5.0kV 5.8mm x3.00k SE(UL)
10.0um

图 4

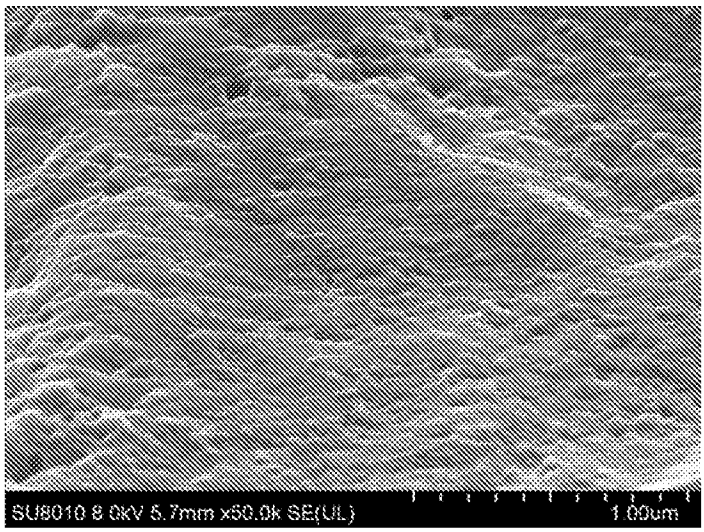

SU8010 8.0kV 5.7mm x50.0k SE(UL)
1.00um

图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/44 (2006.01) i; D01F 9/10 (2006.01) i; D01D 5/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B; D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI, ELSEVIER: 钇铝石榴石, 纤维, 连续, 溶胶, A13, 勃姆石, 醋酸, 乙酸, 水合氧化铝, 氧化钇, Al2O3, Y2O3, γ-A100H, yttrium aluminium garnet, fibre, sol, boehmite, acetic acid, hydrated alumina, yttria

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106927808 A (SHANDONG UNIVERSITY), 07 July 2017 (07.07.2017), entire document	1-10
A	CN 102011215 A (SHAANXI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 13 April 2011 (13.04.2011), entire document	1-10
A	CN 101586270 A (SHANDONG UNIVERSITY), 25 November 2009 (25.11.2009), entire document	1-10
A	WO 9221634 A1 (MINNESOTA MINING & MFG), 10 December 1992 (10.12.1992), entire document	1-10
A	CN 101264964 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING), 17 September 2008 (17.09.2008), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 January 2018	15 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yang Telephone No. (86-10)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/104314

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106927808 A	07 July 2017	None	
CN 102011215 A	13 April 2011	CN 102011215 B	28 December 2011
CN 101586270 A	25 November 2009	None	
WO 9221634 A1	10 December 1992	EP 0588977 B1	15 November 1995
		US 5217933 A	08 June 1993
		DE 69206147 D1	21 December 1995
		AU 2265992 A	08 January 1993
		JP H06507946 A	08 September 1994
		DE 69206147 T2	18 July 1996
		EP 0588977 A1	30 March 1994
		US 5348918 A	20 September 1994
CN 101264964 A	17 September 2008	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/104314

A. 主题的分类

C04B 35/44(2006.01)i; D01F 9/10(2006.01)i; D01D 5/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B; D01F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS, VEN, CNKI, ELSEVIER: 钇铝石榴石，纤维，连续，溶胶，A13，勃姆石，醋酸，乙酸，水合氧化铝，氧化钇，Al2O3，Y2O3， γ-AlOOH，yttrium aluminum garnet，fiber，sol，boehmite，acetic acid,hydrated alumina, yttria

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106927808 A (山东大学) 2017年 7月 7日 (2017-07-07) 全文	1-10
A	CN 102011215 A (陕西理工学院) 2011年 4月 13日 (2011-04-13) 全文	1-10
A	CN 101586270 A (山东大学) 2009年 11月 25日 (2009-11-25) 全文	1-10
A	WO 9221634 A1 (MINNESOTA MINING & MFG) 1992年 12月 10日 (1992-12-10) 全文	1-10
A	CN 101264964 A (北京科技大学) 2008年 9月 17日 (2008-09-17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 1月 3日	2018年 1月 15日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李阳 电话号码 (86-10)

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/104314

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	106927808	A	2017年 7月 7日		无		
CN	102011215	A	2011年 4月 13日	CN	102011215	B	2011年 12月 28日
CN	101586270	A	2009年 11月 25日		无		
WO	9221634	A1	1992年 12月 10日	EP	0588977	B1	1995年 11月 15日
				US	5217933	A	1993年 6月 8日
				DE	69206147	D1	1995年 12月 21日
				AU	2265992	A	1993年 1月 8日
				JP	H06507946	A	1994年 9月 8日
				DE	69206147	T2	1996年 7月 18日
				EP	0588977	A1	1994年 3月 30日
				US	5348918	A	1994年 9月 20日
CN	101264964	A	2008年 9月 17日		无		