



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113173788 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 27

(21) 申请号 202110480745.2

C04B 35/115 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.30

C04B 35/64 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市嘉定区清河路390号

(72) 发明人 范金太 沈宗云 钱凯臣 张龙  
谢俊喜 冯涛 姜本学 冯明辉  
陈柏键 张露露 范翔龙

(74) 专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317

代理人 张宁展

(51) Int. Cl.

C04B 35/505 (2006.01)

C04B 35/053 (2006.01)

C04B 35/486 (2006.01)

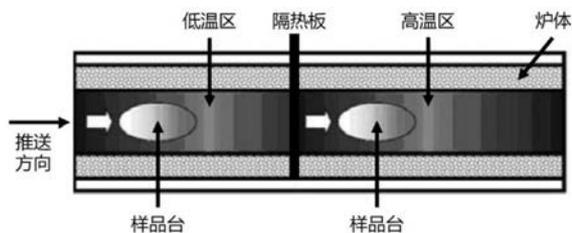
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法

(57) 摘要

一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,首先将纳米粉体压制成型为陶瓷素坯,将素坯放入双温区马弗炉中的低温区加热至预设温度保温,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分,然后将样品推送至高温区,进行保温烧结,烧结结束后随炉降温,制得高致密度纳米晶粒的陶瓷。所得陶瓷样品的相对致密度为95%~100%,晶粒尺寸小于250nm,具有较好的光学性能和机械性能。



1. 一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,将采用纳米粉体压制成型的陶瓷素坯放入双温区马弗炉中的低温区加热至预设温度保温,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分,然后将样品推送至高温区,进行保温烧结,烧结结束后随炉降温,获得晶粒尺寸为50-250nm,相对致密度为95%~100%的纳米晶粒陶瓷。

2. 根据权利要求1所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于:该制备方法具体步骤如下:

步骤1.1) 将纳米粉体干压成型为坯体,并进行冷等静压处理后得到陶瓷素坯;

步骤1.2) 将步骤1.1)所述的陶瓷素坯置于双温区马弗炉中的低温区样品台上,随炉加热升温至预设温度后保温;同时将双温区马弗炉的高温区预升温至预设温度后恒温待用;

步骤1.3) 提起双温区马弗炉低温区与高温区的隔热板,将步骤1.2)所述的样品用推杆推送样品台传送至高温区,插回隔热板,样品进行保温烧结,烧结结束后随炉降温,获得高致密度纳米晶粒陶瓷样品;

步骤1.4) 对步骤1.3)得到的陶瓷样品进行双面镜面抛光加工,获得陶瓷产品。

3. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.1)所述的纳米粉体为 $Y_2O_3$ 纳米粉体、 $Al_2O_3$ 纳米粉体、 $ZrO_2$ 纳米粉体或 $Y_2O_3$ -MgO复合纳米粉体中任一种,粉体晶粒粒径为5-100nm。

4. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.1)所述的干压成型中压力为3-30MPa。

5. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.1)所述的冷等静压的压力为180-280MPa,保压时间为3-20min。

6. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.2)所述的双温区马弗炉为自主设计制造的马弗炉,双温区各自升温 and 控温独立,中间有隔热板,由推杆推送样品台推送样品。

7. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.2)所述的随炉升温速率为 $1-10^{\circ}C/min$ ,低温区预设温度为 $800-1200^{\circ}C$ ,设置低温区温度低于高温区温度,保温时间为10-200min,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分。

8. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.2)所述的高温区预设温度为 $1200-1600^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.3)所述的保温烧结时间为10-200min。

## 一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,属于透明陶瓷材料制备领域。

### 背景技术

[0002] 成熟的陶瓷成型和烧结技术已经有数千年历史,不同的烧结工艺技术制备的陶器和瓷器满足了人们生产、生活中的不同需求。近些年来,采用不同的烧结工艺技术制备出的致密化细晶粒的高性能陶瓷,获得更好的光学、力学、热学、电学、磁学等性能,满足更多的实际应用需求,如环保、安防、军工、国防等,是相关科研人员一直努力的追求。根据Hall—Petch关系式,陶瓷的晶粒尺寸越小,则硬度和强度越高。在纳米晶粒陶瓷中,晶粒尺寸越小、相对致密度越高,则光学散射、吸收等损耗越小,透过率越趋近理论透过率,透过波段越宽。

[0003] 采用 $Y_2O_3$ -MgO复合纳米粉体为原料,制备 $Y_2O_3$ 和MgO两相体积比接近1:1、两相均匀分布的细晶粒、高致密度纳米复相陶瓷,中红外透过率可达84%,接近理论透过率,室温抗弯强度超过400MPa,高温(600℃)抗弯强度超过350MPa。300℃高温中红外发射率低于0.02,优于现有的红外透明陶瓷,如蓝宝石、尖晶石等。在极细晶粒尺寸高致密度下能够实现近红外高透过率和可见半透明,成为未来高超音速飞行器红外窗口材料的希望和重要候选。

[0004] 目前,已经有许多制备致密化细晶粒陶瓷的烧结技术,如热压烧结(HP)、放电等离子烧结(SPS)、常规烧结后辅助热等静压烧结(HIP)等烧结方法,均能够制备出致密的陶瓷。但这些烧结工艺制备的 $Y_2O_3$ -MgO纳米复相陶瓷产品都存在些问题,如放电等离子烧结不适宜制备大尺寸的产品;热压烧结制备的大尺寸样品致密度不均匀,整体性能不佳;常规烧结后辅助热等静压烧结的样品晶粒尺寸相对较大(>300nm),光学散射严重,导致平均透过率较低,抗弯强度大幅降低,且难以优化;采用热压烧结和放电等离子烧结工艺烧结制备的样品,由于石墨模具在高温下碳扩散污染造成的残余在样品中的含碳基团难以完全除尽,会影响产品的热学、光学、力学等性能,并且对样品的抗热震性等高温性能不利,最终影响 $Y_2O_3$ -MgO纳米复相陶瓷产品的综合性能。

[0005] 2012年,巴西圣卡塔琳娜州联邦大学的D.Hotza等[D.E.Garcia,A.N.Klein,and D.Hotza.Advance ceramics with dense and fine-grained microstructures through fast firing.[J].Rev.Adv.Mater.Sci.30(2012)273-281.]报道了快速烧结制备致密细晶粒 $Al_2O_3$ 陶瓷材料的方法,将样品从室温直接放入高温炉子快速烧结致密,得到致密化细晶粒的氧化铝陶瓷样品。但是该研究也存在些不足,样品从室温放入高温炉子,急剧变化的温差(>1000℃)下易导致样品碎裂,不易制备高质量大尺寸的样品。因此,探索高质量大尺寸的致密纳米晶粒陶瓷产品的烧结制备技术是产业化和低成本生产亟待解决的难题,本发明方法提供的双温区快速烧结技术刚好有效地解决了这些问题,可快速烧结制备大尺寸高性能陶瓷产品,对低成本大规模生产和产业化具有重大意义。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,克服现有陶瓷烧结制备工艺在同时实现致密化和晶粒细化、高质量大尺寸制备方面所具有的缺陷。该方法将采用纳米粉体压制成型的陶瓷素坯放入双温区马弗炉中的低温区加热至预设温度保温,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分,然后将样品推送至高温区,进行保温烧结,烧结结束后随炉降温,获得晶粒尺寸为50-250nm,相对致密度为95%~100%的纳米晶粒陶瓷。该方法易于实现大尺寸陶瓷产品的制备,所制得陶瓷产品具有较好的光学性能和机械性能。重点在于将样品从低温区直接推送至高温区烧结,使其以极快的升温速率达到烧结温度,缩短升温时间,保持了粉体的烧结活性,抑制了常规烧结的缓慢升温阶段中晶粒尺寸异常长大、形成大尺寸团聚体和聚集性大气孔的问题;解决了在较长的升温过程中粉体烧结活性降低的问题,高活性粉体在高温烧结阶段快速致密,能同时实现短时间内致密和保持细小晶粒。低温区升温 and 保温阶段,有助于消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中从环境中吸收的水分;从低温区直接推送至高温区,降低了从室温到高温区的温差,样品在推送至高温区后不易碎裂。该技术方法无需压力、微波、磁场、电流等辅助烧结;烧结工艺中未引入含碳基团的污染,烧结工艺简单,所需烧结设备简单,生产成本低,适合大尺寸、任意形状样品的制备,便于工业化生产。

[0007] 上述技术方案的具体制备步骤如下:

[0008] 步骤1.1) 将纳米粉体干压成型为坯体,并进行冷等静压处理后得到陶瓷素坯;

[0009] 步骤1.2) 将步骤1.1)所述的陶瓷素坯置于双温区马弗炉中的低温区样品台上,随炉加热升温至预设温度后保温;同时将双温区马弗炉的高温区预升温至预设温度后恒温待用;

[0010] 步骤1.3) 提起双温区马弗炉低温区与高温区的隔热板,将步骤1.2)所述的样品用推杆推送样品台传送至高温区,插回隔热板,样品进行保温烧结,烧结结束后随炉降温,获得高致密度纳米晶粒陶瓷样品;

[0011] 步骤1.4) 对步骤1.3)得到的陶瓷样品进行双面镜面抛光加工,获得陶瓷产品。

[0012] 根据权利要求所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于:

[0013] 步骤1.1)所述的纳米粉体为 $Y_2O_3$ 纳米粉体、 $Al_2O_3$ 纳米粉体、 $ZrO_2$ 纳米粉体或 $Y_2O_3$ - $MgO$ 复合纳米粉体中任一种,粉体晶粒粒径为5-100nm。

[0014] 步骤1.1)所述的干压成型中压力为3-30MPa。

[0015] 步骤1.1)所述的冷等静压的压力为180-280MPa,保压时间为3-20min。

[0016] 根据权利要求1或2所述的红外透明陶瓷的快速烧结制备方法,其特征在于,步骤1.2)所述的双温区马弗炉为自主设计制造的马弗炉,双温区升温 and 控温独立,中间有隔热板,由推杆推送样品台推送样品。

[0017] 步骤1.2)所述的低温区随炉升温速率为 $1-10^{\circ}C/min$ ,预设温度为 $800-1200^{\circ}C$ ,设置低温区温度低于高温区温度,保温时间为10-200min,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分。

[0018] 步骤1.2)所述的高温区预设温度为 $1200-1600^{\circ}C$ 。

[0019] 步骤1.3)所述的保温烧结时间为10-200min。

[0020] 步骤1.3)所述的致密陶瓷样品的相对致密度在95%至100%之间。

[0021] 步骤1.3)所述的纳米晶粒陶瓷,其晶粒尺寸小于250nm。

[0022] 与现有技术相比,本发明的技术效果:

[0023] 1)通过本发明方法获得的大尺寸致密细晶粒陶瓷样品,其相对密度较高(>95%),晶粒尺寸细小(<250nm),优于常规烧结后辅助热等静压烧结制备的样品。

[0024] 2)将样品置于低温区升温并保温,消除样品在成型过程中造成的内应力,并降低样品在制备过程中吸收的水分,样品在推送至高温区后不易碎裂。

[0025] 3)将样品从低温区直接推送至高温区烧结,使其以极快的升温速率达到烧结温度,保持了粉体的烧结活性,抑制了常规烧结的升温阶段中晶粒尺寸异常长大、形成大尺寸团聚体和聚集性大气孔的问题。解决了在较长的升温过程中粉体烧结活性降低的问题,能同时实现大尺寸样品烧结致密和晶粒细化。

[0026] 该技术方法无需压力、微波、磁场、电流等辅助烧结;烧结工艺中未引入含碳基团的污染,烧结工艺简单,所需烧结设备简单,生产成本低,适合大尺寸、任意形状样品的制备,便于工业化生产。本发明方法提供的双温区快速烧结技术有效地解决了高效率制备高质量大尺寸致密纳米晶粒透明陶瓷产品的过程中面临的诸多问题,对低成本大规模生产和产业化具有重大意义。

## 附图说明

[0027] 图1为自主设计的双温区马弗炉剖面图。

[0028] 图2为实施例1所制得的致密化细晶粒 $Y_2O_3$ -MgO复相陶瓷的SEM形貌图。

[0029] 图3为实施例1所制得的致密化细晶粒 $Y_2O_3$ -MgO复相陶瓷的红外透过率曲线,其中,(a)为近红外透过率曲线,(b)为中红外透过率曲线。

[0030] 图4为实施例2所制得的致密化细晶粒 $ZrO_2$ 陶瓷的SEM形貌图。

[0031] 图5为实施例2所制得的致密化细晶粒 $ZrO_2$ 陶瓷的红外透过率曲线,其中,(a)为近红外透过率曲线,(b)为中红外透过率曲线。

## 具体实施方式

[0032] 下面以采用 $Y_2O_3$ -MgO复合纳米粉体和 $ZrO_2$ 纳米粉体烧结大尺寸无裂纹 $Y_2O_3$ -MgO复相陶瓷和 $ZrO_2$ 陶瓷样品为例,结合实施例和附图对本发明进行进一步说明,这些实例仅用于说明本发明但不应以此限制本发明的保护范围。

[0033] 实施例1

[0034] 采用 $Y_2O_3$ -MgO复合纳米粉体,称取20g粉体用 $\varnothing 40\text{mm}$ 的模具加压3MPa干压为陶瓷坯体,将坯体进行压力为280MPa、保压时间为3min的冷等静压处理后备用;将马弗炉高温区升温至1600℃待用,将陶瓷素坯置于马弗炉低温区样平台上,以1℃/min升温速率升温至1200℃保温200min;提起高温区与低温区的隔热板,将样品台及样品迅速推送至高温区,进行10min保温烧结,烧结结束后随炉降温,制得高致密度纳米晶粒陶瓷样品;然后进行双面高精度镜面抛光加工,获得厚度为3.0mm的 $Y_2O_3$ -MgO纳米复相陶瓷产品。

[0035] 图2为实施例1所制得的 $Y_2O_3$ -MgO纳米复相陶瓷的SEM形貌图;从图中可以看出,平均晶粒尺寸在250nm以内。

[0036] 图3为实施例1所制得的 $Y_2O_3$ -MgO纳米复相陶瓷的透过率曲线,其中,(a)为近红外

透过率曲线, (b) 为中红外透过率曲线。

[0037] 实施例2

[0038] 采用商业的 $ZrO_2$ 纳米粉体, 称取80g粉体用 $\varnothing 100\text{mm}$ 的模具加压30MPa干压为陶瓷坯体, 将坯体进行压力为180MPa、保压时间为20min的冷等静压处理后备用; 将马弗炉高温区升温至1200℃待用, 将陶瓷素坯置于马弗炉低温区的样品台上, 以5℃/min升温速率升温至800℃保温10min; 提起高温区与低温区的隔热板, 将样品台及样品迅速推送至高温区, 进行200min保温烧结, 烧结结束后随炉降温, 制得高致密度纳米晶粒陶瓷样品; 然后进行双面高精度镜面抛光加工, 获得厚度为3.0mm的 $ZrO_2$ 陶瓷产品。

[0039] 图4为实施例2所制得的 $ZrO_2$ 陶瓷的SEM形貌图; 从图中可以看出, 平均晶粒尺寸在250nm以内。

[0040] 图5为实施例2所制得的 $ZrO_2$ 陶瓷的透过率曲线, 其中, (a) 为近红外透过率曲线, (b) 为中红外透过率曲线。

[0041] 综上, 采用本发明方法获得的致密化纳米晶粒陶瓷样品, 其相对密度较高 (>95%), 晶粒尺寸细小 (<250nm), 优于常规烧结后辅助热等静压烧结制备的样品。将样品从低温区直接推送至高温区烧结, 使其以极快的升温速率达到烧结温度, 保持了粉体的烧结活性, 抑制了常规烧结的升温阶段中晶粒尺寸异常长大、形成大尺寸团聚体和聚集性大气孔的问题; 解决了在较长的升温过程中粉体烧结活性降低的问题, 能同时实现大尺寸样品烧结致密和晶粒细化。低温区升温 and 保温阶段, 有助于消除样品在冷等静压过程中造成的内应力, 降低样品在制备过程中从环境中吸收的水分; 从低温区直接推送至高温区, 降低了从室温到高温区的温差, 样品在推送至高温区后不易碎裂。该技术方法无需压力、微波、磁场、电流等辅助烧结; 烧结工艺中未引入含碳基团的污染, 烧结工艺简单, 所需烧结设备简单, 生产成本低, 适合大尺寸、任意形状样品的制备, 便于工业化生产。且此较低成本的方法可以轻松用于制备其它氧化物或氧化物复合陶瓷材料。

[0042] 以上, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非是对发明做其它形式的限制, 任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型, 仍属于本发明技术方案的保护范围。

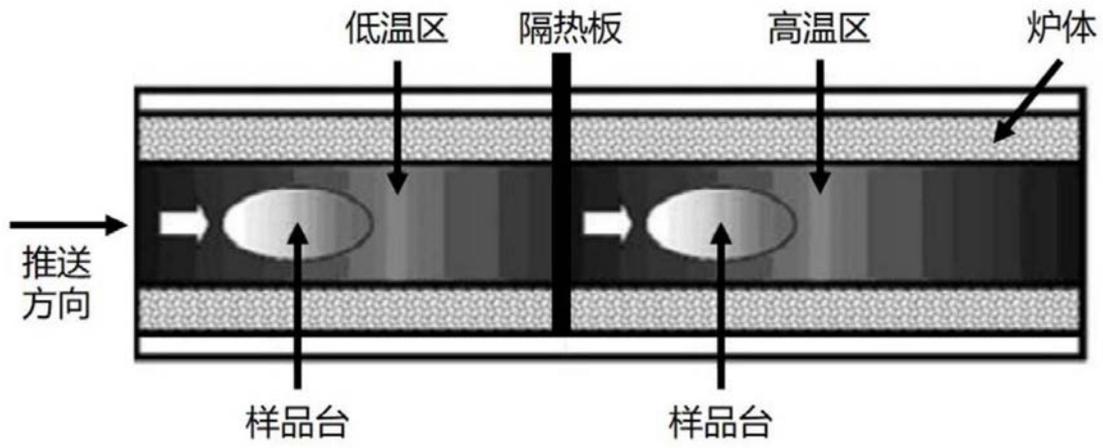


图1

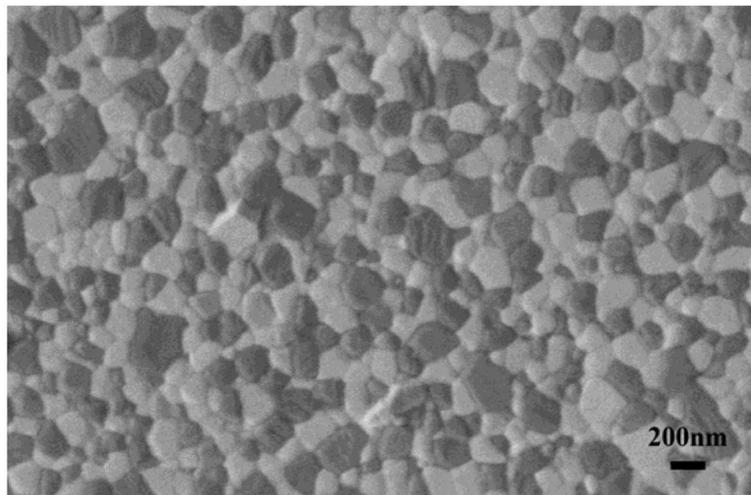


图2

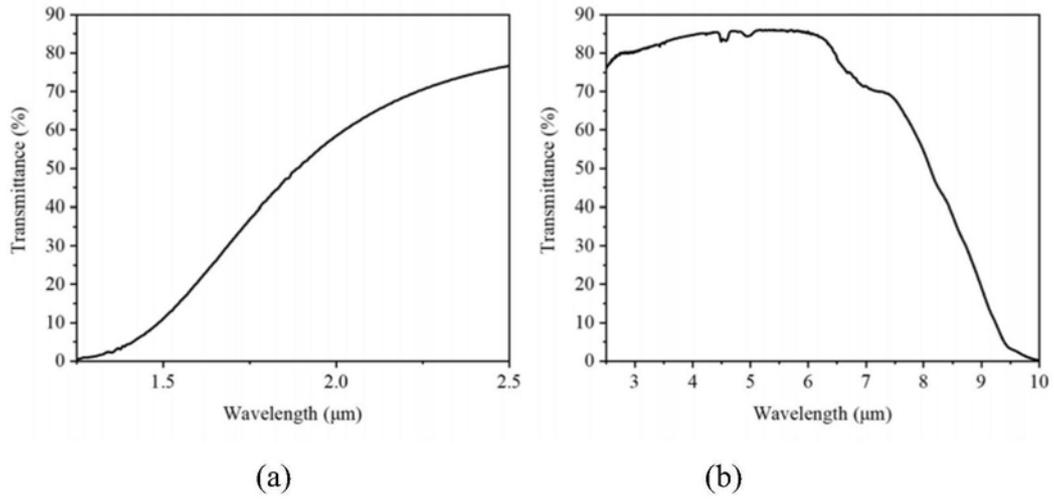


图3

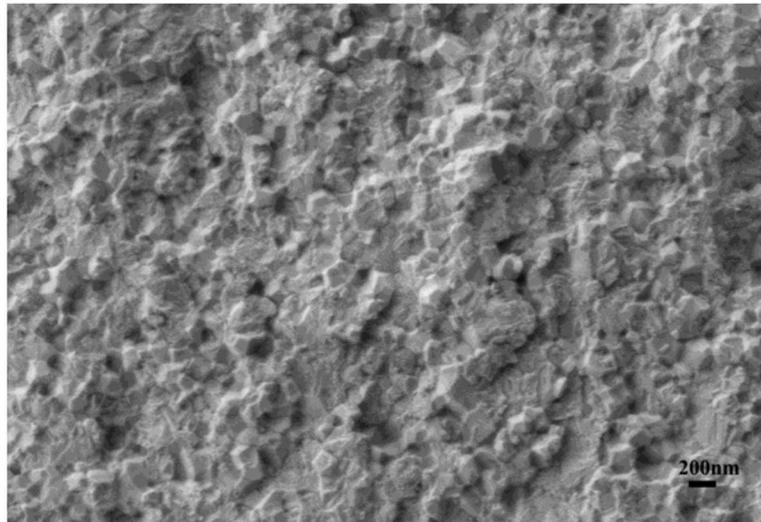


图4

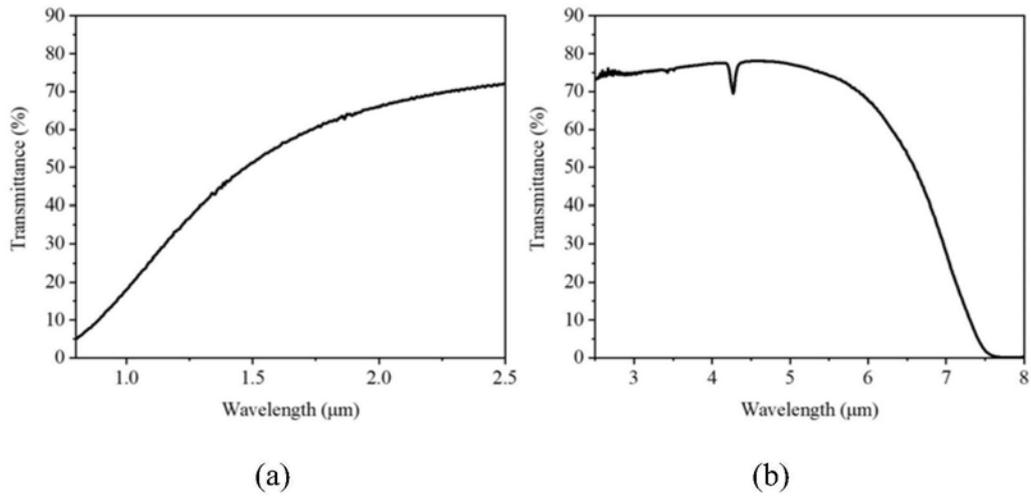


图5