

氧化铝基陶瓷连续纤维研究进展

焦秀玲, 陈代荣

(山东大学国家胶体材料工程技术研究中心, 济南 250100)

摘 要: 氧化铝陶瓷连续纤维具有耐高温、高强度、高模量、热导率低、绝缘性好、耐化学腐蚀能力强等特点, 在航空航天、先进制造等领域具有重要的应用。本文对氧化铝基陶瓷连续纤维的制备、性能及应用进行了全面的综述, 并对氧化铝基陶瓷连续纤维未来的发展方向进行了总结和展望, 期望为未来氧化铝基陶瓷连续纤维的研制与应用提供参考。

关键词: 氧化铝连续纤维; 制备; 性能; 应用

中图分类号: TQ343.41 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2738-17

网络出版时间: 2024-06-17



氧化铝基陶瓷连续纤维是一种以氧化铝为主要成分的新型高性能陶瓷纤维, 含有一定量的其它组分。为满足不同功能需求, 通常向纤维中加入其它成分, 主要包括硅、硼、锆、镁、铁等元素的氧化物。氧化铝基陶瓷连续纤维具有熔点高、强度高、模量高、表面活性高等诸多优点^[1-3]。与碳化硅、碳等纤维相比, 氧化铝基陶瓷连续纤维的热导率低、耐酸碱腐蚀能力强, 在高温氧化环境中表现出明显优于其它纤维的性能^[4]。

氧化铝基陶瓷连续纤维可用于多个领域, 主要有耐高温、绝热、空间碎片防护及先进制造等, 被西方众多发达国家列入国家战略发展计划。作为在航空航天等诸多领域应用广泛的高性能、高潜在价值材料, 美、英等对氧化铝基陶瓷连续纤维的研发起步较早。为抢占新材料科技的先机, 美国 3M 公司与国防研究机构联合开展了高性能氧化铝纤维增韧的陶瓷基复合材料(CFCC)的研究, 日、德等也纷纷启动了相关研究开发计划^[5-7]。自 1974 年以来, 美国 3M 公司通过溶胶-凝胶法已生产了具有极好耐高温性能的 Nextel 系列氧化铝基陶瓷连续纤维, 如 Nextel-312、440、610、720 等^[8], 并进入了工程应用阶段, 如航天隔热复合材料、耐酸耐高温过滤网、除尘机等^[9]; 而后, 美国杜邦公司(Du Pont)也发展了型号为 FP 及

PRD166 的氧化铝基陶瓷连续纤维。20 世纪 80 年代末, 德国、荷兰等相继研发了直径 10~20 μm 的莫来石连续纤维与氧化铝基陶瓷连续纤维^[10-12]。

目前, 美国 3M 公司、Du Pont 公司、日本住友化学公司、Nitivy 公司、荷兰 Hiltex Semi 公司等已拥有成熟的氧化铝基陶瓷连续纤维的制备技术, 实现了纤维的商业化生产, 其中, 3M 公司的 Nextel 系列氧化铝基陶瓷连续纤维的市场占比达到 90%^[13-14]。2015 年, 德国的 CeraFib 公司研发出牌号 CeraFib 75 和 CeraFib 99 的氧化铝基陶瓷连续纤维, CeraFib 75 化学成分与莫来石近似, CeraFib 99 则含有 99%的氧化铝^[15-16]。

目前, 中国研究生产氧化铝基陶瓷连续纤维的机构主要有山东大学、上海硅酸盐研究所、上海榕融、国装新材、东珩国纤、中南大学、中科院化学所等。虽然国产氧化铝基陶瓷连续纤维研究起步较晚, 但近年来有了较大突破, 产品逐步得到试验及应用。自 2012 年起, 山东大学研发了系列氧化铝基陶瓷连续纤维, 建成了中国第一条氧化铝连续纤维生产线, 对标美国 3M 产品, 采用国产化原料及自主研发的生产设备, 已实现多品种氧化铝基陶瓷连续纤维的规模化生产, 产品在系列重大装备上得到实际应用。上海榕融、上海硅酸盐研究所和东珩国

收稿日期: 2024-03-14。 修订日期: 2024-04-11。

基金项目: 山东省自然科学基金(重大基础研究)(ZR2023ZD19)。

第一作者: 焦秀玲(1969—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 陈代荣(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-14. Revised date: 2024-04-11.

First author: JIAO Xiuling (1969—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: jiaoxl@sdu.edu.cn

Correspondent author: CHEN Dairong (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cdr@sdu.edu.cn

纤都实现了对标 3M 公司 Nextel 550 氧化铝连续纤维的生产, 其中东珩国纤的技术来源于山东大学; 国装新材对标 3M 公司的 Nextel 610 纤维取得了突破。

1 氧化铝基陶瓷连续纤维的制备

1.1 氧化铝基陶瓷连续纤维的种类

经过多年的探索与实践, 以美、日为首的国家已实现氧化铝基陶瓷连续纤维的商业化生产与应用, 其氧化铝基陶瓷连续纤维性能见表 1^[4,17-19]。

根据纤维的化学成分和物相结构, 氧化铝基陶瓷连续纤维可分为 3 类: ① Al_2O_3 - SiO_2 纤维, 即由过渡相的氧化铝和非晶态的 SiO_2 组成; ②结晶的 α - Al_2O_3 纤维; ③结晶的 Al_2O_3 复相纤维, 即由 α - Al_2O_3 和莫来石或结晶的 ZrO_2 组成。 Al_2O_3 - SiO_2 纤维制品主要用于高温隔热, 而结晶的 α - Al_2O_3 纤

维和结晶的 Al_2O_3 复相纤维主要用于复合材料的增强。 Al_2O_3 - SiO_2 纤维的密度在 $2.7\sim 3.2\text{ g/cm}^3$ 之间, 弹性模量为 $150\sim 200\text{ GPa}$, 而 α - Al_2O_3 纤维和结晶的 Al_2O_3 复相纤维完全由结晶物相组成, 具有更高的弹性模量和密度, 在高温下不发生相变, 具有优异的化学和热稳定性能。但 α - Al_2O_3 纤维和结晶的 Al_2O_3 复相纤维密度较高, 弹性模量大, 从而降低了使用过程中的应变和柔韧性, 很难进行 2.5D 和 3D 编织。

多数氧化铝基陶瓷连续纤维中含有 SiO_2 , 质量分数为 $0\sim 40\%$, 在氧化铝纤维中加入 SiO_2 降低了纤维固有的弹性模量。氧化铝的杨氏模量约为 400 GPa , SiO_2 的杨氏模量约为 70 GPa , 氧化铝基陶瓷连续纤维的杨氏模量与 SiO_2 的含量成反比。 SiO_2 含量越高, 杨氏模量就越低, 当 SiO_2 质量分数为 28% 时, 杨氏模量降低到约 200 GPa ^[19]。

表 1 主要商业化氧化铝基陶瓷连续纤维的性能^[4, 17-19]

Table 1 Properties of commercial alumina ceramic continuous fibers^[4, 17-19]

Fiber type	Brand	Manufacturer	Mass fraction	Diameter/ μm	Tensile strength/GPa	Modulus/GPa	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
α - Al_2O_3 fiber	FP	Dupont	99.9% Al_2O_3	20	1.50	414	3.92
	Almax	Sumitomo	>99% Al_2O_3	10	1.80	344	3.60
	Nextel 610	3M	>99% Al_2O_3	11-13	2.80	370	3.90
	CeraFib 99	CeraFib	>99% Al_2O_3	10-12	2.90	370	3.90
Al_2O_3 - SiO_2 fiber	Altex	Sumitomo	85% Al_2O_3 -15% SiO_2	15	1.80	210	3.20
	Nextel 312	3M	62.5% Al_2O_3 -24.5% SiO_2 -13%B $_2$ O $_3$	8-12	1.63	150	2.80
	Nextel 440	3M	70% Al_2O_3 -28% SiO_2 -2%B $_2$ O $_3$	10-12	1.84	190	3.00
	Nextel 550	3M	73% Al_2O_3 -27% SiO_2	10-12	2.00	193	3.03
	NITIVY ALF	Nitivy	73% Al_2O_3 -27% SiO_2	7	1.80	190	2.90
	HILTEX ALF G2	Hiltex Semi	60% Al_2O_3 -40% SiO_2	7	1.90	180	2.80
	HILTEX ALF F2	Hiltex Semi	72% Al_2O_3 -28% SiO_2	7	1.80	190	2.90
	HILTEX ALF E3	Hiltex Semi	80% Al_2O_3 -20% SiO_2	10	1.70	200	3.00
	HILTEX ALF FB3	Hiltex Semi	70% Al_2O_3 -28% SiO_2 -2%B $_2$ O $_3$	10	1.75	190	3.00
	CeraFib 75	CeraFib GmbH	75% Al_2O_3 -25% SiO_2	10-12	2.00	225	3.26
Al_2O_3 composite fiber	PRD-166	Dupont	80% Al_2O_3 -20%ZrO $_2$	20	2.10	366	4.20
	Nextel 650	3M	89% Al_2O_3 -10%ZrO $_2$ -1%Y $_2$ O $_3$	11	2.50	350	4.10
	Nextel 720	3M	85% Al_2O_3 -15% SiO_2	12-14	1.94	250	3.40

1.2 氧化铝基陶瓷连续纤维的制备方法

铝元素是地壳中含量最高的金属元素, 其巨大的丰度使其获得简单, 成本低廉, 且可采用的铝源有多种形式, 如氧化铝粉体、无机铝盐、烷基铝等。氧化铝纤维或其先驱体可以以铝的水溶液、溶胶、悬浮液或有机溶液为原料, 通过纺丝等方式获得, 不需要惰性气体保护, 在空气中直接烧结, 对生产设备的要求较低。氧化铝基陶瓷连续纤维可采用淤浆法、熔融法、预聚合法和溶胶-凝胶法等多种方法

制备^[20]。

目前市场上氧化铝基陶瓷连续纤维的制备以溶胶-凝胶法为主, 一般以铝醇盐或无机铝盐为原料, 以醇或水为溶剂, 并加入其它催化剂等制得均匀溶液后进行醇解或水解得到溶胶, 将所得溶胶浓缩老化后得到具有一定浓度的可纺性溶胶, 然后进行纺丝、干燥、烧结等步骤得到最终产品。

1.2.1 淤浆法 淤浆法由美国杜邦公司发明, 也被称为杜邦法, 其主要工艺方法为将氧化铝粉末、

分散助剂、流变助剂、烧结助剂等在水中分散为均匀浆料后挤出成纤。为防止烧结过程中气体快速挥发导致的纤维破裂,在烧结前,需选择适合的升温曲线进行干燥处理^[21],最后烧结得到氧化铝基陶瓷纤维。

杜邦公司使用粒径小于 0.5 μm 的氧化铝粉末作为主原料,以羟基氯化铝和氯化镁作为黏合剂,使用干法纺丝挤出成纤,干燥处理后经 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结得到氧化铝质量分数为 99.9% 的 α -氧化铝多晶纤维。日本三井矿山株式会社以粒径小于 0.02 μm 的 γ -氧化铝粉末为原料,通过淤浆法生产出氧化铝质量分数为 95%~99% 的氧化铝纤维^[22]。在烧结过程中,由于 γ -氧化铝晶粒生长较缓慢,最终产品的结构较致密,纤维表面光滑,具有较高的拉伸强度。

在通过淤浆法制备氧化铝纤维的过程中,若使用的原料粉体粒径较大,会导致最终产品的表面较粗糙,形貌明显不同于其它方法生产的纤维。但粒径过小的原料粉体获得困难,成本大幅增加,且导致浆料中挥发物占比过高,含水量增大,造成干燥过程中纤维容易损坏、破裂,致使纤维柔韧性差、强度低。因此,随着其它方法制备的性能更优异的氧化铝纤维的出现,淤浆法生产的氧化铝纤维逐渐退出市场^[23]。

1.2.2 熔融法 全称为熔融抽丝法。美国的 TYCO 公司于 1971 年研究开发并用该方法成功制备了单晶 α -氧化铝纤维^[24],该方法的主要流程是将氧化铝颗粒置于钼坩埚中,在高温环境中将其融化,再插入钼制细管,在毛细作用力下,熔融态的氧化铝上升至细管顶部,最后从顶部拉出,即可得到单晶 α -氧化铝陶瓷纤维。

Emig 等^[25]使用熔融抽丝法制备了混合耐火氧化物纤维,将熔融态混合氧化物通过喷丝头喷出,形成最小直径约为 45 μm 的纤维束,然后将纤维束在 105 $^{\circ}\text{C}$ 空气中固化,最后在 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 热解,将其转化为陶瓷纤维。姚树玉^[26]以氧化铝、 SiO_2 作为主要原料,采用熔融抽丝法制备出具有多晶结构的莫来石连续纤维,并对 FeO 、 MgO 、 Na_2O 等微量组分对纤维性能的影响进行了研究,所得的氧化铝陶瓷纤维直径为 7 μm ,长度最长可达 50 cm。

1.2.3 预聚合法 预聚合法是日本住友化学公司使用的制备氧化铝基陶瓷连续纤维的方法,又称住友法^[27]。预聚合法的主要工艺流程为将烷基铝与水反应,得到可溶于有机溶剂的聚铝氧烷聚合物 $[-\text{O}-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-\text{Al}(\text{R})-]_n$,其聚合度最高可达 200。具有

良好可纺性的铝溶胶须具备链状结构,支链 R 可起到避免高分子聚铝氧烷链之间发生交联形成网状、支状结构,通常可为烷基、苯氧基、烷氧基、酰氧基等。将得到的聚铝氧烷有机溶液与有机硅化合物或硅酸酯混合后浓缩,可得到粘稠的可纺溶液,然后进行干法纺丝得到前驱体纤维,经 727 $^{\circ}\text{C}$ 以上烧结即可得到氧化铝连续纤维。具有线性结构的前驱体纺丝性能较好,可制得直径小于 10 μm 的氧化铝连续纤维^[28],但其原料成本较高,生产中面临稳定性差、不易控制等缺点。

1.2.4 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法又称为胶体化学法,是目前工业上制备氧化铝基陶瓷连续纤维最常用的方法,其工艺流程一般为将无机铝盐、铝醇盐、溶剂、助剂、催化剂等原料混合均匀,控制反应温度使其水解,制得溶胶;将溶胶浓缩、老化,即可得到有一定黏度的纺丝溶胶,再经干法纺丝制得凝胶纤维;最后,对凝胶纤维进行干燥、煅烧等处理,即得到氧化铝基陶瓷连续纤维^[20]。以下将对溶胶凝胶法制备氧化铝陶瓷连续纤维进行重点介绍。

1.3 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维

1.3.1 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维过程 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维具体过程为:①将无机铝盐或有机铝盐溶解在水或者醇中,向其中加入催化剂,在一定温度下反应,得到透明的氧化铝溶胶;②将所得氧化铝溶胶、根据最终产品的要求需要添加的其它溶胶和纺丝助剂混合均匀得到混合溶胶,进一步浓缩老化,得到具有纺丝性的溶胶;③纺丝得到凝胶纤维;④凝胶纤维干燥处理脱除水;⑤处理后的凝胶纤维高温煅烧,得到具有一定力学性能的氧化铝陶瓷纤维。

1846 年, Ebelmen 将与乙醇混合的 SiCl_4 置于湿空气中,发现其发生了水解并形成凝胶,得到了单一氧化物 SiO_2 ,这是溶胶-凝胶法的首次应用。进入 21 世纪后,科研人员利用溶胶-凝胶法进一步开发出纤维、粉体、薄膜及块体等多种新型材料,目前溶胶-凝胶法已成为材料科学领域的一种重要制备方法。

狭义上的溶胶是指 1~100 nm 的粒子分散在液态介质中形成的均匀分散体系;凝胶是指溶胶通过内部交联成三维网状结构后失去流动性,形成的介于固体和液体之间的半固态物质,其表现为固体,但内部含有大量的液体,最高质量分数甚至可达 99.5%^[29]。根据不同体系的特性,溶胶和凝胶在某些特定条件下可互相转换,这一条件被称为胶凝点^[30]。

一般, 通过将氯化铝、硝酸铝和醋酸铝等无机盐或仲丁醇铝、异丙醇铝等醇盐进行水解、聚合制备铝溶胶^[31]。铝溶胶中含有多种铝团簇, 目前已确定存在的水合铝团簇形态有 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}^{7+})、 $[(\text{AlO}_4)_2\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$ (Al_{30}^{18+}) 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 等; 其中, 铝单体 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 最常见, 直径约为 0.4~0.5 nm, 在各种水合铝团簇中活性最低^[32]。 Al_{13}^{7+} 的直径为 1~2 nm, 具有较高的电荷、较小的尺寸和高度对称的结构, 是铝溶胶中最稳定的最小粒子^[33]。 Al_{13}^{7+} 的中心为一个四配位铝原子, 其周围围绕着 12 个通过羟基桥键合的六配位八面体铝原子, 形成 Keggin 结构^[34], 每个 Al_{13}^{7+} 团簇含有 24 个活性 $\text{Al}-\text{OH}$, 在溶胶浓缩老化阶段, 不同 Al_{13}^{7+} 团簇上的活性位点相互结合, 形成羟基桥联的 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 键, 进而使铝离子团簇相互键合形成链状无机高分子链, 使溶胶具备优异的可纺性。因此, 要使铝溶胶在浓缩老化后具备可纺性, 需要在铝溶胶制备过程中通过条件控制使溶液中的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水解聚合生成足够多的 Al_{13}^{7+} 团簇^[35]。

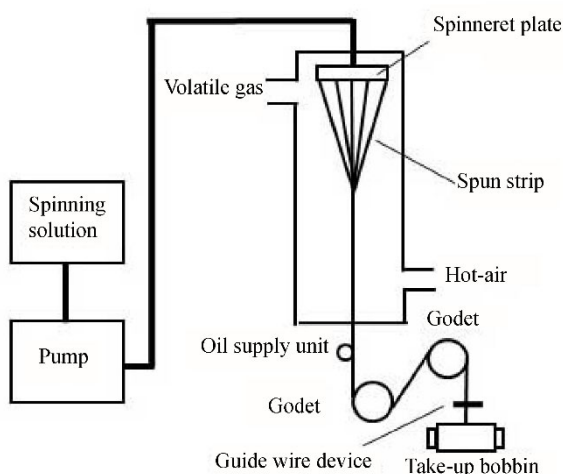


图 1 溶胶-凝胶干法纺丝示意图^[36]

Fig. 1 Schematic sol-gel dry spinning process^[36]

目前, 纤维材料制备常用的纺丝方法主要有干法纺丝、湿法纺丝、干喷湿纺等, 其中干法纺丝是目前溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维的主要成纤方法, 其示意图如图 1 所示^[36]。

将浓缩后有一定黏度的纺丝液通过纺丝泵头以一定压力进入喷丝板, 经过若干细孔后由喷丝头喷出形成细流, 进入纺丝甬道。由于此时纺丝液细流直径较小, 具有较大比表面积, 在与甬道内热气流进行热交换后, 细流内的溶剂迅速挥发并固化, 同

时在导丝设备的牵引下逐渐拉长变细, 形成凝胶纤维。凝胶纤维再经煅烧和陶瓷化转变为氧化铝陶瓷连续纤维。

使用溶胶-凝胶法制备氧化铝陶瓷纤维, 最终产品的成分完全由原料决定, 可通过调节反应原料的比例达到控制产物的组分和结构的目的^[37]; 溶胶-凝胶法制备的氧化铝纤维, 可实现各组分在分子、原子水平的均匀混合, 有利于得到质量更高的产品; 由于胶体粒子本身较小, 具有很高的表面能, 能有效降低烧结温度^[38]; 溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的过程中, 直至成纤阶段, 均可在常温下进行; 在溶胶制备过程中, 可采用多种分离方法对产物进行除杂。因此, 溶胶-凝胶法已成为制备氧化铝陶瓷纤维最主要的方法。

1.3.2 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷纤维过程中影响纤维性能的因素 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷纤维的过程包含多个步骤, 而获得性能优异的氧化铝基陶瓷纤维的关键在于: ①调控反应原料、各组分含量及反应温度等因素, 得到均匀溶胶; ②控制浓缩老化过程中的溶胶聚合过程, 得到最佳的纺丝溶胶; ③控制纺丝过程中纺丝工艺参数; ④控制凝胶纤维的干燥脱水程度; ⑤控制凝胶纤维煅烧陶瓷化处理条件。精确控制溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷纤维的每个过程, 才能够得到性能优异的氧化铝纤维。

任素娥等^[39]将六水合氯化铝、铝粉、六水合氧氯化锆分别分散于水中, 采用溶胶凝胶法制备了氧化铝基陶瓷纤维, 研究了纺丝助剂、陶瓷化过程煅烧温度及 ZrO_2 用量对氧化铝基陶瓷纤维性能的影响。结果表明, 纺丝助剂(盐酸和醋酸)可延缓溶胶的胶凝, 延长溶胶的可纺丝时间; 在 1000~1400 °C 内, 煅烧温度未对纤维的表面结构产生明显影响; 当煅烧温度为 1400 °C 时, 得到结晶完全且致密的氧化铝纤维; 加入 ZrO_2 可提高纤维强度, 但随 ZrO_2 加入量的逐渐增大, 其增强作用越来越弱。

曹凯等^[40]将乳酸和硝酸铝混合, 发生络合反应, 乳酸中的羧基在老化过程中倾向于形成链状结构, 使老化后的溶胶具有优异的纺丝性能。基于此原理, 采用溶胶凝胶法制备了氧化铝基陶瓷纤维。结果表明, 当乳酸和硝酸铝摩尔比为 3.05:1.00 时, 溶胶纺丝性能最好; 凝胶纤维的干燥脱水、纤维陶瓷化过程中的煅烧温度及升温速率均对纤维晶型转变、致密程度及力学性能有非常重要的影响。升温过程需要缓慢进行, 达到目标温度 1200 °C 后要保

温 30 min, 使氧化铝的晶型完全转变为 α - Al_2O_3 。

黄前军等^[41]以铝粉和氯化铝为铝源, 水为溶剂, 采用溶胶凝胶法制得了氧化铝多晶陶瓷纤维。结果表明, 采用铝粉与氯化铝进行水解聚合, 能够得到性能稳定、可用于纺丝的氧化铝溶胶; 干法纺丝得到的凝胶纤维经过 1 200 °C 煅烧后, 形成 α - Al_2O_3 陶瓷纤维; 同时, 研究了 MgO 对纤维微观结构的影响, 发现 Mg 以氯化镁的形式加入到硝酸铝溶液中, 与铝粉同时进行水解聚合反应, 能够显著改善纤维微观结构, 减少由于晶粒长大而造成的缺陷; 当 Mg 以氯化镁的形式加入铝溶胶中, 则不能起到促进作用, 反而造成了纤维表面结构恶化。

Chiou 等^[42]采用溶胶凝胶法, 分别以硝酸铝、氯化铝和异丙醇铝等为铝源制备了氧化铝纤维。结果表明, 原料的选择同样影响氧化铝纤维的制备: 采用异丙醇铝制备的铝溶胶需要通过多个步骤合成和改性才能实现氧化铝纤维的制备; 而以无机铝盐(硝酸铝、氯化铝)为原料制备氧化铝纤维则简便得多。其中, 硝酸铝体系的烧结性能优于氯化铝体系, 主要是由于氯离子相比硝酸根离子需要更高煅烧温度才能够完全脱除。

Ramanan 等^[43]采用溶胶-凝胶法制备了氧化铝基陶瓷纤维, 探究了氧化铝基陶瓷纤维制备过程中溶胶纺丝、干燥、煅烧的工艺参数对纤维性能的影响。结果表明, 纺丝助剂等有机物的加入量多, 在煅烧过程中会产生大量挥发性气体, 造成最终纤维表面粗糙度增大, 力学性能显著下降, 在溶胶制备过程中应尽量保证较低的有机物添加量; 纺丝过程中应精确控制纺丝工艺参数, 如纺丝溶胶黏度、纺丝压力及收丝速度和环境温湿度。如果纺丝工艺参数控制不当, 会造成纤维直径不均匀以及发生粘连, 粘连位置在煅烧过程中容易成为裂缝形成的中心, 影响纤维的孔隙率、致密性、力学性能及纤维内部晶粒的相变过程。在煅烧过程中, 纤维内部会发生水、有机物、部分无机物的分解挥发以及晶粒的晶相转变, 需要在煅烧过程中控制升温速率和最终烧结温度。

1.3.3 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维的最新进展 当前, 中国关于溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维的研究主要集中于 3 个方面。

1) 高性能氧化铝纤维的自主研发 中国氧化铝纤维研究起步较晚, 高性能氧化铝纤维的自主研发落后于以美国为首的西方国家。近年来, 针对高性能氧化铝纤维的研究, 中国已开展了大量工作, 但是整体

水平与发达国家相比还存在较大差距。因此, 高性能氧化铝纤维的自主研发仍然是氧化铝基陶瓷连续纤维研究的重点之一。中国专利 CN112195535A 公开了一种氧化铝纤维的制备方法, 以无机铝盐、有机铝盐、有机酸和水为原料, 通过多次投料得到透明的溶胶, 浓缩老化后纺丝、煅烧得到了单丝强度为 2.0~4.0 GPa 的氧化铝陶瓷连续纤维。山东大学采用溶胶-凝胶技术^[44], 以无机铝盐和铝粉为原料制得稳定透明且具有优异成丝性的铝溶胶, 通过优化纺丝、干燥、煅烧等工艺条件制得氧化铝基陶瓷纤维, 纤维单丝平均强度达到 2.0 GPa, 可在 1 200 °C 高温环境中长时间使用。

2) 氧化铝纤维工业生产过程中的参数优化 近几年, 关于氧化铝基陶瓷连续纤维的研究涌现出一些优秀的研究机构和企业, 已突破技术封锁, 在实验室中获得性能优异的氧化铝纤维, 并开始以此为基础进行工业化生产, 但工业化批量生产与实验室科研有很大的区别, 有许多工艺参数需要优化。张鲁等^[45]针对溶胶-凝胶法制备氧化铝陶瓷纤维时高温煅烧过程中纤维内部 α - Al_2O_3 晶粒尺寸长大的问题, 采用相场法进行模拟并开展实验。结果表明, 当煅烧温度为 1 200~1 500 °C 时, 晶粒增大的幅度较大, 因此, 制备高性能氧化铝纤维的煅烧温度应低于 1 400 °C; 纤维内部初始晶粒越小, 在煅烧过程中晶粒生长速率越快; 内部晶粒粒径越均匀, 晶粒长大越慢。在制备时, 应采用胶粒粒径小且尺寸均匀的晶粒诱导剂, 从而提高煅烧过程中纤维内部 α - Al_2O_3 晶粒的生成率和晶粒尺寸的均匀性, 得到性能优异的氧化铝陶瓷纤维。

3) 氧化铝基复相陶瓷纤维的研究 氧化铝基复相陶瓷纤维是以氧化铝为基体材料, 由 2 种或多种晶粒组成的一种复相固体材料。第二相的存在可显著改善氧化铝基陶瓷纤维的性能, 能够在高纯氧化铝基陶瓷纤维难以胜任的特种环境下应用。加入钇铝石榴石的复相氧化铝基陶瓷纤维在高温下具有优异的力学性能、稳定性和抗蠕变性能, 最高使用温度可达 1 600 °C, 耐化学腐蚀能力强^[46]。Wu 等^[47]以铝粉、甲酸、乙酸为原料制备了羧酸铝溶胶, 以四水合乙酸镁为镁源, 采用溶胶凝胶法结合干法纺丝制备了 α - Al_2O_3 和镁铝尖晶石复相纤维。研究了 MgO 的加入对氧化铝纤维微观结构演变和性能的影响, 发现 MgO 的加入可抑制 α - Al_2O_3 的生长, 有利于晶粒细化, 加入质量分数为 2% 的 MgO , 可使晶粒尺寸由 227 nm 减小到 162 nm, Weibull 强度提

高 66%。在 1 100 °C 长时保温, 晶粒生长指数由 4.0 增加到 7.2, 热稳定性较好。Ma 等^[48]采用溶胶-凝胶法, 以铝粉为铝源, 醋酸锆为锆源, 通过两步煅烧工艺得到晶粒尺寸小、内部致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷连续纤维, 纤维断裂强度最高可达 2.6 GPa, 平均断裂强度达到 2.2 GPa。

2 氧化铝基陶瓷连续纤维的微观结构和性能

2.1 氧化铝基陶瓷连续纤维的化学成分与微观结构

氧化铝基陶瓷连续纤维的主要成分为氧化铝, 还添加部分 B_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 和 MgO 等, 其中, SiO_2 和 MgO 在高温下与氧化铝反应, 生成莫来石和镁铝尖晶石。氧化铝的物相结构较多, 主要有 γ 、 η 、 ϕ 、 δ 、 θ 、 α 等, 所以, 氧化铝基陶瓷连续纤维的物相结构也较多。氧化铝基陶瓷连续纤维根据物相结构主要分为过渡相纤维和多晶纤维, 过渡相纤维主要由 γ 相和非晶态的 SiO_2 或 B_2O_3 组成, 多晶纤维一般主要由 α 相、莫来石相、镁铝尖晶石相中的 1 种或 2 种组成。

2.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纤维 美国 3M 公司的 Nextel 312 纤维主要由质量分数分别为 62% Al_2O_3 、14% B_2O_3 和 24% SiO_2 组成, 其摩尔比为 3:1:2, 其物相结构为莫来石相和非晶态的 SiO_2 。由于 Nextel 312 纤维含有大量的 B_2O_3 和 SiO_2 , 其中, B_2O_3 在烧结时可提高成核密度, 促进莫来石相的转变, 抑制晶粒长大。但 B_2O_3 在 1 000 °C 以上的高温时挥发, Nextel 312 纤维的连续使用温度低于 1 200 °C^[49]。

贾玉娜等^[50]以无机铝盐、钙盐、硼酸、冰醋酸为原料制备了含硼铝溶胶, 与硅溶胶混合, 采用溶胶凝胶法结合干法纺丝工艺制备了组成和物相结构与 Nextel 312 相近的纤维, 纤维直径约为 10 μm 。耐温实验表明, 该纤维与 Nextel 312 具有相当的耐高温性能。

Nextel 440 纤维主要由质量分数分别为 70% Al_2O_3 、28% SiO_2 和 2% B_2O_3 组成, B_2O_3 的含量降至 2% 后, 纤维的耐温性能得到提高, 使用温度可达 1 300 °C, 强度可达到 2.1 GPa, 其物相结构为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 ^[51], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平均晶粒约为 15 nm, 分布在非晶态的 SiO_2 中, 但纤维抗蠕变性能依旧较差。

梁可可等^[52]采用铝盐、铝粉、硅溶胶、硼酸溶液为原料, 聚乙烯醇为纺丝助剂, 制备了质量分数

分别为 70% Al_2O_3 、28% SiO_2 和 2% B_2O_3 的氧化铝基陶瓷连续纤维, 其物相结构为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 。纤维内, 晶粒细小均匀(<10 nm), 内部结构致密。含 2% 的 B_2O_3 的氧化铝基陶瓷连续纤维具有较好的力学性能, 其拉伸强度和拉伸模量分别可达到 2.0 GPa 和 149 GPa。

Nextel 550 纤维主要由质量分数分别为 73% Al_2O_3 和 27% SiO_2 组成, 其物相结构为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 ^[53], 在真空下经过 1 250 °C/2 h 热处理后, 物相结构转变为莫来石晶相, 纤维中有明显的晶粒长大现象。由于纤维完全不含 B_2O_3 , 其抗蠕变能力以及耐高温性较 Nextel 312 和 440 有较大提升。

贾玉娜等^[44]采用无机铝盐和硅溶胶为原料, 通过溶胶-凝胶结合干法纺丝技术制备了凝胶连续纤维, 进一步高温陶瓷化后形成了直径约为 10 μm 、主晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 的氧化铝基陶瓷连续纤维, 其化学成份为 73% Al_2O_3 和 27% SiO_2 (质量分数), 其中粒度仅为 10~20 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒均匀分布于非晶态 SiO_2 中, 纤维结构致密, 纤维单丝平均拉伸强度达到 2.0 GPa, 其微观结构照片见图 2。

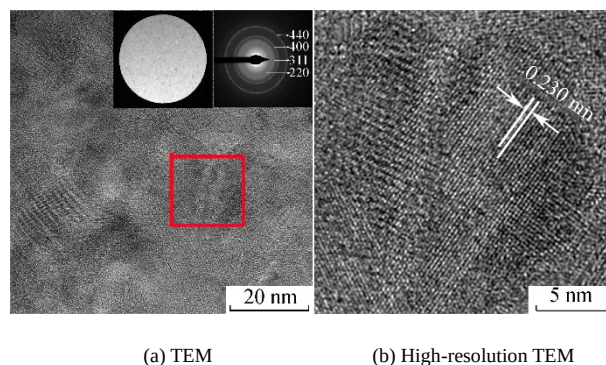


图 2 氧化铝连续纤维(AF17)的 TEM 和高分辨 TEM 照片^[44]
Fig. 2 TEM and high-resolution TEM images of alumina continuous fibers (AF17)^[44]

上海硅酸盐研究所研制的国产 550 纤维(SIC550)^[54]的质量分数组成为 72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 , 主晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 , 也含有极少量的 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 相。该纤维经 1 200 °C/1 h 热处理后为多晶结构, 晶粒大小为 10~30 nm。1 200 °C 热处理后纤维单丝的室温拉伸强度和强度保留率分别为 1.488 GPa 和 87%。图 3 为该纤维在 1 200 °C 热处理前后的微观结构照片。

日本住友公司采用预聚合法制备了质量分数分别为 85% Al_2O_3 和 15% SiO_2 的氧化铝基连续纤维^[5], 商品名为 Altex 纤维, 其化学成分与 Nextel 720 相同, 但是物相结构不同, 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 。

日本 Nitivy 公司也生产此类纤维, 其物相结构也为 γ - Al_2O_3 和非晶态 SiO_2 , 其质量分数分别为

72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 。该产品与 Nextel 550 最大的区别是纤维直径小, 平均直径仅为 7 μm 。

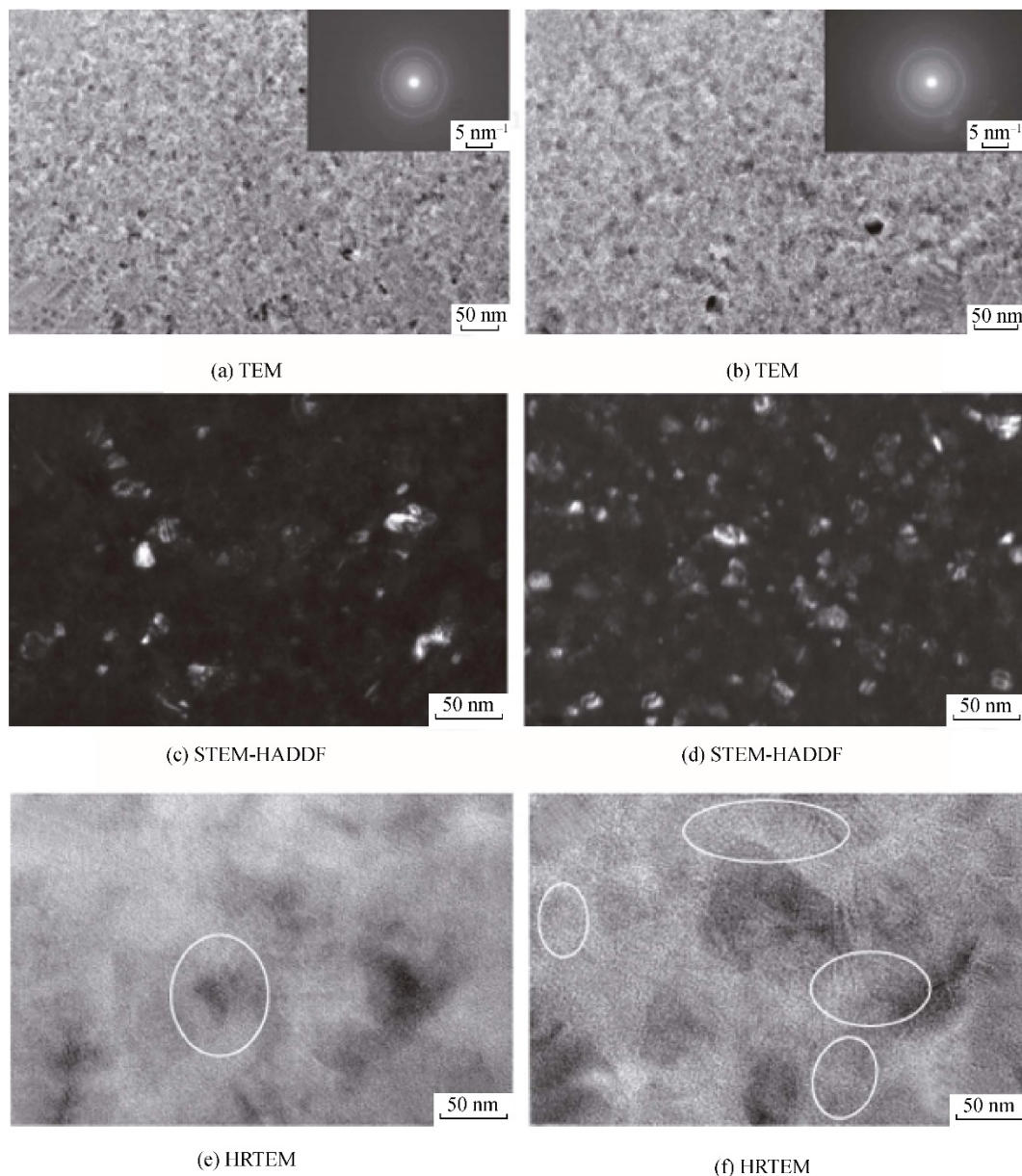


图 3 SIC550 初始纤维在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 高温拉伸后断裂区样品(a, c, e)和纤维在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h 后样品(b, d, f)的 TEM 照片^[54]
Fig. 3 TEM images for the fracture areas of SIC550 fibers after tensile strength test at 1250 $^{\circ}\text{C}$ (a,c,e), and for SIC550 fiber after heat-treatment at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h (b,d,f)^[54]

荷兰 Hiltex Semi 公司生产牌号为 HILTEX ALF G2、HILTEX ALF F2 和 HILTEX ALF E3 的氧化铝基陶瓷连续纤维, 氧化铝的质量分数分别为 60%、72%和 80%, 近几年, 还推出了牌号为 HILTEX ALF FB3 的氧化铝纤维, 其化学组成与 3M 公司的 Nextel 440 相同。这 4 种纤维的物相结构均为 γ - Al_2O_3 和非晶态 SiO_2 。

德国的 CeraFib GmbH 公司于 2015 年推出了 CeraFib 75 氧化铝基陶瓷连续纤维, 其组成分别为 75% Al_2O_3 和 25% SiO_2 (质量分数), 主晶相为莫来石

相, 还含有少量的 γ - Al_2O_3 。

2.1.2 α - Al_2O_3 结晶纤维 美国杜邦公司于 1979 年采用淤浆法制备了商品名为 FP 的 α - Al_2O_3 连续纤维, 这是最早的由 α - Al_2O_3 晶相构成的纤维, Al_2O_3 的质量分数为 99.9%。组成纤维的粒径较大, 同时纤维较粗^[55], 在实际应用中受到限制, 现已停止生产。

日本住友公司也开发了氧化铝质量分数为 99.9%的纤维, 其商品牌号为 Almax, 物相结构为 α - Al_2O_3 , 拉伸强度从 FP 纤维的 1.5 GPa 提高到了

1.8 GPa。但由于纤维中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒粒度为 500 nm 左右, 其性能低于 Nextel 610。

Nextel 610 纤维主要由质量分数分别为 99.0% Al_2O_3 和 0.3% SiO_2 、0.7% Fe_2O_3 组成, 其物相结构为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 纤维由平均粒径为 50 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小晶粒组成^[56]。Nextel 610 纤维中添加了少量 Fe_2O_3 , 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相近的晶体结构, Fe_2O_3 提高了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成核密度, 降低了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸, 从而避免形成蠕虫状结构。而 Nextel 610 中添加的少量 SiO_2 (质量分数为 0.3%) 同样可以阻碍 Al_2O_3 移动, 抑制晶粒长大, 使得纤维平均拉伸强度可达 2.8 GPa, 最高拉伸强度达到 3.5 GPa, 远高于其它种类的氧化铝基纤维。而且, 高铝含量的 Nextel 610 纤维化学稳定性好, 比含硅纤维耐酸碱腐蚀性更强。然而, 细晶结构使得 Nextel 610 抗蠕变性能变差, 900 °C 时已经有蠕变现象发生。

郭娟妮^[57]以无机铝盐、铝粉为原料制备出的铝溶胶为铝源, 以硅溶胶为硅源, 同时加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散液等, 再加入有机高分子化合物 PVP 作为纺丝助剂制备可纺丝溶胶, 经过干法纺丝和煅烧制备了平均直径为 9.98 μm 、拉伸强度为 3.08 GPa 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷连续纤维, 其化学

成分的质量分数分别为 99.0% Al_2O_3 、0.3% SiO_2 及 0.7% Fe_2O_3 。纤维内部结构致密, 由 30~50 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小晶粒构成。

德国 CeraFib GmbH 公司于 2015 年推出的 CeraFib 99 氧化铝基陶瓷连续纤维, 其 Al_2O_3 质量分数为 99%, 主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 纤维直径为 10~12 μm 。

2.1.3 结晶的 Al_2O_3 复相纤维

为解决 FP 纤维的实际使用问题, 杜邦公司又推出了含有质量分数为 20% ZrO_2 的 PRD166 产品, 将最高使用温度从 FP 纤维的 1100 °C 提升至 1400 °C^[21], 但仍未解决纤维柔韧性差这一问题。PRD166 纤维由质量分数分别为 80% Al_2O_3 和 20% ZrO_2 构成, 物相组成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 t- ZrO_2 。

为降低氧化铝基陶瓷连续纤维的高温蠕变性, 3M 公司推出了 Nextel 720 纤维, 其组成质量分数分别为 85% Al_2O_3 和 15% SiO_2 , 其晶相为富铝莫来石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 粒径为 70 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细晶镶嵌在晶粒尺寸约为 500 nm 的莫来石中。由于氧化物的蠕变率与晶粒尺寸成反比, 含有大晶粒尺寸的莫来石的 Nextel 720 纤维抗蠕变性能极好, 温度低于 1100 °C 时强度变化不大, 1150 °C 时才有蠕变现象发生, 1200 °C 时强度保留率仍可达到 80% 以上^[58]。

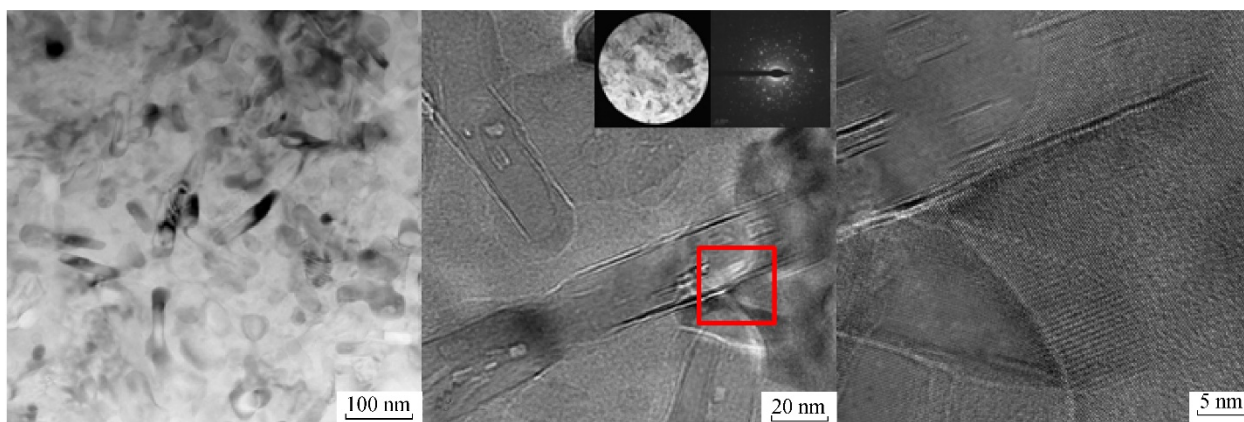


图 4 氧化铝基陶瓷连续纤维的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of alumina continuous fibers

山东大学研制出含有质量分数分别为 85% Al_2O_3 和 15% SiO_2 的氧化铝基陶瓷连续纤维, 物相结构为莫来石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 直径约为 12 μm 、平均拉伸强度为 2.1 GPa, 长度达 1000 m 以上。纤维内部结构紧密, 高温稳定性好, 在 1200 °C 空气气氛下保温 50 h 后仍有 80% 以上的强度保持率。图 4 为该纤维的微观结构照片。

由于 SiO_2 抗碱能力差, 易形成硅酸盐, 影响纤维应用, 美国 3M 公司于 2000 年又推出了不含 SiO_2 的氧化铝基陶瓷连续纤维——Nextel 650, 主要由质

量分数分别为 89% Al_2O_3 、10% ZrO_2 及 1% Y_2O_3 构成。该纤维是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 t- ZrO_2 组成^[59], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒大小约为 100 nm, 晶粒大小为 5~10 nm 的 t- ZrO_2 均匀分布在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒间。t- ZrO_2 的存在可抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的长大, 提高抗蠕变性能。在温度低于 1100 °C 时, Nextel 650 纤维的强度变化不大, 几乎没有蠕变现象发生; 温度升至 1200 °C 时, 室温强度保留率可达到 70%。

孟强等^[36]采用铝盐、铝粉和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 纳米分散液为铝源, 醋酸铅溶液为铅源, 聚乙烯吡咯烷酮

(PVP)作为纺丝助剂,制备了可纺性溶胶,经过干法纺丝及烧结,制备了平均直径为 $8\sim 9\mu\text{m}$,平均断裂强度为 2.15 GPa 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合陶瓷连续纤维,

其中,各氧化物的质量分数分别为 $89\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $10\%\text{ZrO}_2$ 及 $1\%\text{Y}_2\text{O}_3$,物相结构为 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$,纤维结构致密,图5为该纤维的微观结构照片。

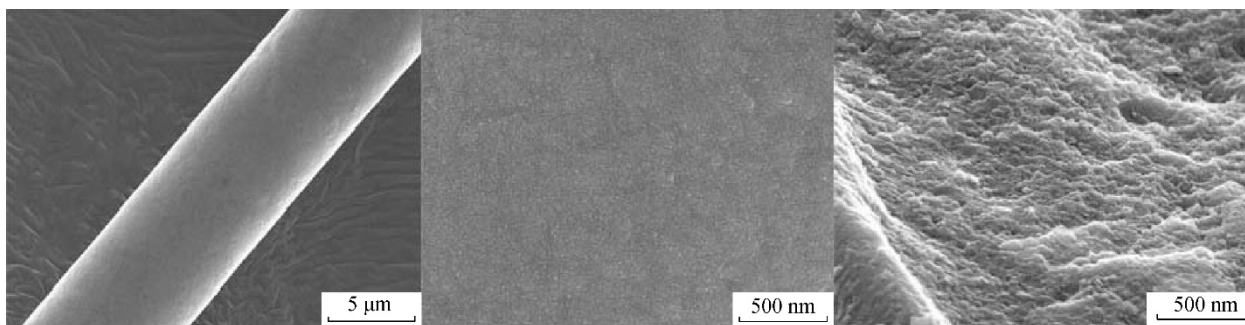


图5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷连续纤维的 SEM 照片^[36]

Fig. 5 SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ continuous fibers^[36]

2.2 氧化铝基陶瓷连续纤维的缺陷

氧化铝基陶瓷连续纤维的缺陷主要包括结构缺陷和表面缺陷,结构缺陷主要是指纤维内部夹杂颗粒状物质和气孔,表面缺陷主要是裂纹和表面损伤。

在氧化铝基陶瓷连续纤维成型的每个工艺流程中,纤维的内部和外表面都会形成一些裂纹和气孔,这些裂纹和气孔的大小/数目/分布会造成纤维的表面缺陷和结构缺陷,影响纤维的外观和力学性能,使纤维表面不光滑,强度降低。按照材料的微裂纹理论,当材料受到外力作用时,材料中的微裂纹处就会产生应力集中,到一定程度时,这些微裂纹会逐渐扩展直至断裂。氧化铝纤维是陶瓷材料,塑性变形能力很差,表面缺陷和微裂纹在外力作用下会继续扩大,导致纤维断裂。氧化铝纤维在纺丝、干燥及高温煅烧过程中产生的各种表面缺陷和结构缺陷就是微裂纹,这些缺陷会降低纤维的力学性能。

在氧化铝基陶瓷连续纤维制备过程中,凝胶纤维的制备条件不合适就会造成各种表面裂纹和气孔缺陷。凝胶纤维在干燥过程中会发生一系列复杂的变化,如水分挥发、体积收缩等,其相应的组织结构也会发生变化,在此过程中都可能形成缺陷。首先就是纺丝溶胶的影响,溶胶要有合适的粘度并且不能有气泡,否则在纺丝过程中就会形成断丝,甚至得不到连续纤维。其次是纤维直径的影响,纤维直径越细,干燥时内外层之间的应力就越小,纤维的裂纹等缺陷就越少,直径越大,纤维内外差距越大,易产生较大应力,产生裂纹并进而导致纤维断裂。最后是外界干燥条件的影响,主要是干燥的温度、湿度及压力的影

响,这些因素归根结底影响的是凝胶纤维中水分的挥发速率,挥发速率越快,干燥产生的应力越大,对凝胶结构的破坏也就越大。

在纤维制备过程中,要想减少这些缺陷,首先要控制好可纺丝溶胶中铝团簇的聚合状态,使可纺丝溶胶具有较高的拉伸性,且纺丝压力适宜。在物料转移过程和进喷丝头过程中要避免空气进入溶胶形成气泡。其次纤维直径要均匀且细,纤维直径粗细不均匀导致在干燥过程中脱水速率不一样,纤维表面的裂纹和气孔就会增多,降低纤维的力学性能。其次是凝胶连续纤维的干燥条件,干燥速率不能过快,凝胶纤维干燥过程中变化要温和。

凝胶纤维在干燥后还要经过高温煅烧才能得到陶瓷连续纤维。在此过程中,含有大量有机物的非晶态凝胶纤维逐渐演变为无机多晶陶瓷纤维,纤维强度也随之增大。文献中对高强度陶瓷纤维的微观结构要求总结如下:①小晶粒尺寸,宏观缺陷少;②晶粒尺寸均匀、等轴,这样不易在晶界处引起应力集中;③结构致密,尽量减小孔洞率^[60]。

煅烧过程中纤维表面缺陷和结构缺陷的形成与煅烧温度曲线密切相关,纤维煅烧过程可分为两段,前期是热分解阶段,后期是致密化结晶阶段。在热分解阶段,随着水分的挥发、有机物以及酸根的热分解, H_2O 、 CO 和 CO_2 等气体从纤维表面逸出,如果处理不当,易在纤维表面和内部形成缺陷,如升温速率过快,气体产物迅速逸出,形成大的孔洞。致密化结晶过程是纤维由非晶态向结晶态转变的过程,伴随着晶粒生长、堆积、气孔的闭合,此期间晶粒生长的不均匀性或是晶粒的异常长大均会使得晶粒堆积不紧密,最终

造成纤维微观结构不致密, 有孔洞等缺陷存在^[61]。另外, 纺丝过程中的表面缺陷和内部缺陷在煅烧过程中也会展现出来。如气孔未闭合, 纺丝干燥时的裂纹和分层现象在煅烧时进一步扩大, 这些缺陷都会降低纤维的力学性能。在煅烧阶段, 前期热分解阶段要缓慢升温, 后期高温阶段要快速升温并适当保温, 在烧结过程中还可对纤维施加张力减少纤维的缺陷^[62]。

除了在生产环节尽可能减少氧化铝纤维的表面缺陷, 还可对纤维进行表面改性来减少和消除缺陷。纤维表面改性主要包括涂层改性和刻蚀改性。涂层改性技术一般是利用浸润剂或偶联剂在纤维表面涂覆一层有机高分子乳液, 可以对纤维起到很好的集束、润滑、保护作用, 赋予纤维更高的强度、耐腐蚀性、耐摩擦性等。刻蚀改性是将纤维浸渍在酸溶液中通过表面化学反应进行改性的方法, 其原理是: 一方面通过酸溶液侵蚀纤维表面微裂纹层, 另一方面在原有微裂纹深度保持不变的情况下, 通过酸溶液的腐蚀使微裂纹的曲率半径增加, 使裂纹尖端变得圆滑, 减少微裂纹尖端的应力集中现象, 从而提高纤维强度。王安琪^[63]利用 HF 刻蚀氧化铝纤维, 发现 HF 能够与纤维表面的硅氧化物发生反应, 通过调整刻蚀的时间和酸液浓度, 氧化铝纤维束丝强度得到提高。

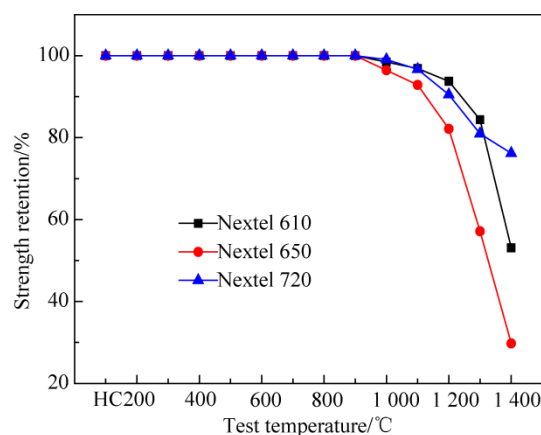
总之, 纤维的表面缺陷和结构缺陷主要是在纤维制备过程的纺丝和煅烧工艺中产生的, 这些缺陷会影响纤维的力学性能, 通过改进工艺和表面改性能够减少这些缺陷, 从而提高纤维的强度。

2.3 氧化铝基陶瓷连续纤维的性能

氧化铝基陶瓷连续纤维展现出一系列优异特征, 这些特性对于其在各种应用中的性能和可靠性至关重要。氧化铝基陶瓷连续纤维的性能主要包括: ①高温准静态力学性能。氧化铝基陶瓷连续纤维在高温下具有出色的准静态力学性能, 表现为在高温条件下保持稳定的力学性能, 如高强度、高模量和较低的蠕变率, 这使得氧化铝基陶瓷连续纤维在高温环境下能够承受一定的负载而不易发生变形或破坏。②热老化特性。氧化铝基陶瓷连续纤维具有良好的热老化特性, 即在长时间暴露于高温环境下, 其性能变化较小, 这意味着即使长期在高温环境中使用, 氧化铝基陶瓷连续纤维仍能保持其机械性能, 不会发生显著的强度降低或变形增加。③高温蠕变行为。在高温条件下, 氧化铝基陶瓷连

续纤维通常表现出较低的蠕变行为, 这意味着即使在高温下持续施加载荷, 纤维也能保持较小的变形率。这对于要求高稳定性的高温应用非常重要, 因为它减少了由于时间和温度引起的变形风险, 这些性能使得氧化铝基陶瓷连续纤维成为许多高温应用的理想选择, 如炉膛衬里、隔热材料 and 高温过滤器等。总之, 氧化铝基陶瓷连续纤维优异的机械性能使其在航空航天、汽车工业、化工等领域都具有广阔的应用前景。

2.3.1 高温准静态力学性能 研究表明^[64], 氧化铝基陶瓷连续纤维的拉伸强度与测量温度之间存在着密切关系(见图 6)。随着测量温度的升高, 纤维的拉伸强度普遍呈现下降趋势, 具体而言, 在 1000 °C 和 1100 °C 时, Nextel 610 纤维的强度保留率分别为 98.4% 和 96.8%, Nextel 650 纤维的强度保留率分别为 96.4% 和 92.8%, Nextel 720 纤维的强度保留率则分别达到了 99.0% 和 96.7%, Nextel 610 和 Nextel 720 纤维展现出更高的耐温性, 在 1200 °C 时的强度保留率分别为 93.7% 和 90.5%, 差异不大。当温度升至 1300 °C 时, Nextel 650 纤维的强度保留率急剧下降, 只有 57.1%, 而 Nextel 610 和 Nextel 720 纤维强度保留率依然在 80% 以上。当温度升至 1400 °C 时, Nextel 610 纤维的强度保留率急剧下降至 53.1%, 而 Nextel 720 纤维的强度保留率仍然高达 76.2%, 表现出卓越的高温稳定性能。



Test method: All samples are treated at high temperature for 60 min and then tested after being cooled to room temperature in the furnace.

图 6 氧化铝基陶瓷连续纤维的高温强度保留率^[64]

Fig. 6 High temperature strength retention rate of alumina continuous fibers^[64]

2.3.2 热老化特性 研究表明^[64], 氧化铝基陶瓷连续纤维在高温环境中长时间服役时, 其热老化特性对于预测其服役寿命具有重要意义。图 7 比较了 Nextel 610 和 Nextel 720 纤维在经过不同温

度热老化 1 h 后晶粒尺寸的变化趋势, 其中晶粒尺寸是通过 X-射线衍射(XRD)数据计算得到的。计算后得到 Nextel 610 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒尺寸随着热老化温度的升高迅速增大, 1 400 °C 热老化 1 h 后, α - Al_2O_3 晶粒尺寸已增大至初始晶粒大小的 5 倍以上。相比之下, Nextel 720 纤维中的莫来石晶粒有效抑制了氧化铝晶界的移动, 减缓了晶粒的生长速率, 表现出更好的高温稳定性。

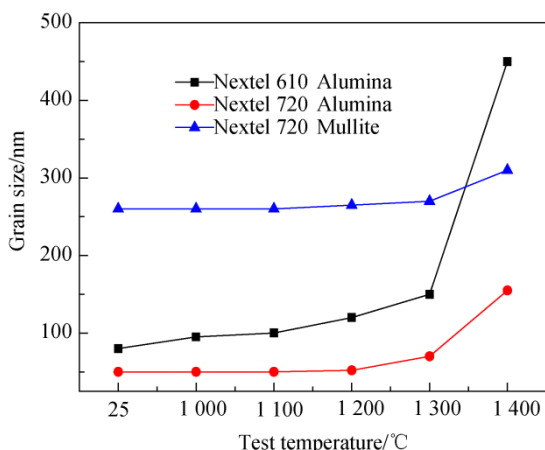


图 7 Nextel 610、Nextel 720 纤维在不同温度下暴露 1 h 后其中不同物相的晶粒尺寸^[64]

Fig. 7 Grain size of different phases in Nextel 610 and Nextel 720 fibers after exposure to different temperatures for 1 h^[64]

Nextel 610 纤维的拉伸强度高于 Nextel 720 纤维, 但后者具有更高的强度保留率, 这种关系可通过晶粒尺寸与材料强度之间的 Hall-Petch 关系式(1)进行解释:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2} \quad (1)$$

其中: σ_0 表示尺寸无限大单晶体的强度; k 是与材料结构相关的系数; d 为晶粒尺寸。根据式(4), 晶体材料的强度与晶粒尺寸呈反比关系, 即晶粒尺寸越小, 材料的强度越高。

在经过不同温度热老化 1 h 后, Nextel 610 和 Nextel 720 纤维的晶粒尺寸增大, 因此它们的拉伸强度呈现下降趋势。另外, 由于 Nextel 720 纤维的晶粒尺寸生长速率低于 Nextel 610 纤维, 因此强度保留率更高。Schmtcker 等^[64]研究了 3 种连续氧化铝纤维(Nextel 610、Nextel 650 和 Nextel 720)在热老化后微观结构和力学性能的变化, 对比了热老化后纤维的晶粒生长速率及大小。Nextel 610 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒的尺寸约为 87 nm, Nextel 650 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒尺寸约为 84 nm, 分散在晶界附近的 ZrO_2 晶粒尺寸约为 25 nm, Nextel 720 纤维中莫来

石晶粒约为 270 nm, α - Al_2O_3 晶粒尺寸约为 51 nm。经过 1 300 °C/1 h 和 1 400 °C/1 h 的热处理后, 3 种纤维的晶粒尺寸均呈现出明显增大的现象。其中, Nextel 610 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒尺寸分别增大至约 155 nm 和 441 nm; Nextel 650 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒尺寸分别增大至约 118 nm 和 180 nm, 而 ZrO_2 晶粒尺寸分别增大至约 53 nm 和 68 nm; Nextel 720 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒尺寸分别增大至约 70 nm 和 154 nm, 莫来石晶粒尺寸分别增大至约 279 nm 和 310 nm。

α - Al_2O_3 晶粒等温生长动力学可由式(2)表示:

$$D^n - D_0^n = k(T)t \quad (2)$$

其中: D 为晶粒大小; D_0 为原始晶粒大小; k 为反应常数; t 为老化时间; n 为生长指数。根据式(2)理想条件下的晶粒生长模型, 晶粒尺寸(D)随热老化时间(t)的变化通常遵循抛物线形状。在氧化铝基陶瓷连续纤维中, 由于存在少量其它成分, 这些成分在一定程度上抑制了 α - Al_2O_3 晶粒的晶界移动, 导致生长指数(n)偏大, 进而使得 α - Al_2O_3 晶粒的生长速率降低。同时文献也说明了在 1 300 °C, 随着热老化时间的延长, Nextel 610 纤维中的 α - Al_2O_3 晶粒生长速度最快, 其生长指数为 4; 而 Nextel 650 纤维和 Nextel 720 纤维中 α - Al_2O_3 晶粒的生长速率相近, 生长指数约为 7, 这主要是由于 Nextel 650 和 Nextel 720 纤维中含有的第二相成分(前者为 ZrO_2 , 后者为莫来石), 这些成分有效抑制了 α - Al_2O_3 晶粒的生长。

姜如^[65]研究了 1 200 °C 高温热处理对 Nextel 610(美国 3M)和 F2(日本 Nitivy)2 种氧化铝纤维力学性能的影响。热处理后, Nextel 610 纤维物相保持不变, 强度仅下降了 30%, 由 3.10 GPa 下降到 2.17 GPa; F2 纤维由于 γ - Al_2O_3 和非晶态的 SiO_2 反应, 生成了新的莫来石相, 同时伴随体积变化, 导致纤维表面产生裂纹, 强度下降了 42.7%, 由 1.80 GPa 下降到 1.03 GPa。

Petry 等^[53]对比了 Nextel 550 和 Nextel 720 不同热处理条件对强度的影响: 1 100 °C 热处理 2 h 后, Nextel 550 强度保留率为 78%, Nextel 720 强度保留率为 91%; 1 300 °C 热处理 2 h 后, Nextel 550 和 Nextel 720 强度保留率分别为 53%和 75%, Nextel 720 在 1 300 °C 热处理 10 h 以上才有晶粒长大的现象。与空气中热处理相比, 1 100 °C 真空条件下热处理 Nextel 550 强度损失更大。

2.3.3 高温蠕变行为 氧化铝基陶瓷连续纤维在

高温环境下的蠕变行为是其重要的机械性能之一。蠕变是材料在持续受力和高温条件下逐渐变形的现象。对于氧化铝基陶瓷连续纤维而言, 高温蠕变行为至关重要, 特别是在高温工程领域的应用中。一般来说, 氧化铝基陶瓷连续纤维在高温下会发生蠕变, 随着蠕变的积累导致发生塑性变形, 这种变形可能引起材料的失效。

高温蠕变行为受多种因素影响, 包括温度、应力水平、载荷历史等。通常情况下, 随着温度的升高, 氧化铝基陶瓷连续纤维的蠕变速率会增加, 而应力水平则会影响蠕变的速率和程度, 更高的应力通常会导致更快的蠕变变形。此外, 材料的微观结构和组织也会对其高温蠕变行为产生影响, 如晶粒大小、晶界特性等。

对比 Nextel 系列氧化铝纤维的高温抗蠕变性能^[19], 在蠕变应力为 69 MPa、蠕变应变不超过 1%、蠕变寿命为 1000 h 的判据下, Nextel 720 纤维的最高使用温度为 1 150 °C, 而 Nextel 610、Nextel 440 和 Nextel 312 纤维的最高使用温度依次降低至 1 000、900 °C 和 600 °C, 表明在涉及高温长时间应用的服役环境中, 特别需要根据纤维的高温抗蠕变性能进行选材, 如图 8 所示。

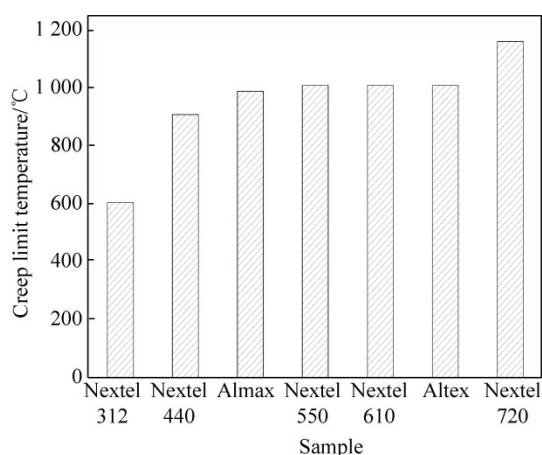


图 8 商品氧化铝基陶瓷连续纤维的蠕变温度^[19]

Fig. 8 Creep temperature of commercial alumina ceramics continuous fibers^[19]

Hay 等^[66]对 1 100 °C 时 Nextel 610 纤维在空气和水汽环境中的蠕变寿命与蠕变应力的关系进行了研究, 研究表明在 100~500 MPa 的蠕变应力作用下, 空气中 Nextel 610 纤维的应力指数为 3.4, 而水汽中的应力指数为 2.9。在 1 100 °C 条件下, 蠕变应力的增加会缩短纤维的寿命, 当蠕变应力为 100 MPa 时, Nextel 610 纤维在空气和水汽中的蠕变寿命都超过了 100 h, 但是水汽环境下的蠕变速率几乎是空气环

境下的 5 倍, 这表明水汽环境会加剧 Nextel 610 纤维的蠕变行为。

Wilson 等^[67]对 Nextel 720 纤维的高温拉伸强度和蠕变性能进行了测试, 测试温度范围是 1 000~1 300 °C, 1 200 °C 时纤维强度保留率为 85%, 其蠕变率比 Nextel 610 低 3 个数量级。Nextel 720 常温单丝强度平均值是 2.1 GPa, 弹性模量是 260 GPa, 是由 α -Al₂O₃ 和莫来石 2 种物相组成, 这种独特的结构使晶界面在高温下的滑移速度慢, 抗蠕变性能好, 具有优异的高温性能。

Armani 等^[68]系统研究了 1 100 °C 和 1 200 °C 时 Nextel 720 纤维在空气和水汽环境中的蠕变行为。1 100 °C 和 1 200 °C 时, 在 100~300 MPa 蠕变应力作用下, Nextel 720 纤维的应力指数约为 3; 当蠕变应力超过 300 MPa 时, 应力指数增大。1 100 °C 时, 当蠕变应力较小时, 水汽会加剧 Nextel 720 纤维的蠕变行为, 其蠕变速率比空气中增加约 1 个数量级, 而在高蠕变应力条件下, Nextel 720 纤维在空气和水汽中有着相似的蠕变行为。

3 氧化铝基陶瓷连续纤维的应用

氧化铝连续纤维可用于二维织物的织造, 主要应用于织物增强复合材料, 由于单根氧化铝连续纤维具有足够小的直径(<20 μ m), 能够满足织造所需的柔韧性^[69], 可编织成不同组织结构的氧化铝纤维制品, 如编织布、绳索、编织带及套管等(见图 9)^[70], 其中编织布可根据使用要求的不同, 编织为平纹布、斜纹布及缎纹布。



图 9 山东大学生产的 Al₂O₃ 连续纤维及其制品^[70]

Fig. 9 Al₂O₃ continuous fibers and their products produced by Shandong University^[70]

由于氧化铝基陶瓷连续纤维具有高强度、高比表面积、抗磨损、低密度、高模量、耐高温和优良的抗氧化性等特点, 可制作成各种类型的高性能复

合材料, 广泛用于冶金、机械、电子、陶瓷、化工、消防、船舶、航空航天、高温工业窑炉以及建材、电力、热工设备等领域。

3.1 高温隔热耐火材料

与石英纤维相比, 氧化铝纤维耐高温性更好, 特别是抗热震性和抗蠕变性, 是中国内外最新型的超轻质耐高温纤维。采用氧化铝连续纤维编织的纤维布、套管及纤维带等制品, 可用于高温窑炉的密封、隔热帘等。

3.2 耐化学腐蚀材料

氧化铝基陶瓷连续纤维是优良的耐化学腐蚀材料, 可用于环保和再循环领域, 如运行多年的焚烧电子废料设备, 对炉内各种有害物的腐蚀性能依然良好。此外, 其结构稳定, 可用作汽车废气设备上的陶瓷整体衬。氧化铝纤维在温度上升时膨胀较小, 比纯合金减少约 25%, 用于铝合金活塞可使活塞和汽缸之间吻合的更好, 从而节省燃料^[71]。

3.3 吸附过滤材料

氧化铝基陶瓷连续纤维的优点是过滤阻力低、热稳定性好、轻质、过滤效率高, 在环境领域常被用作吸附过滤材料^[72], 如在冶金、电力、煤化工、石油化工等行业中有大量高温工业窑炉, 排放出大量高温废气及细颗粒物, 这是当前导致环境污染的主要原因之一。陶瓷连续纤维过滤材料是以耐高温陶瓷纤维为主要原料, 利用编织、缠绕等工艺制成的一类低密度、耐高温、高孔隙率过滤材料。相较于传统陶瓷基过滤材料, 这种过滤材料在高温气体净化领域应用前景更广阔。

美国 3M 公司采用编织法成功开发了一种耐高温陶瓷连续纤维过滤载体, 这种过滤材料孔径分布及气孔率可控, 由 Nextel 312 陶瓷纤维制成, 在 1 200 °C 的废热气流中对固态颗粒的清除率高达 99.9% 以上^[73]。

刘威等^[74]成功研制出了一种具有孔梯度的陶瓷基纤维过滤材料, 其气孔率高达 75% 以上, 并且具有较低的除尘效率和过滤阻力, 在过滤风速为 4 m/s 时, 对 D_{50} 为 2.0 μm 的杂质粒子的去除效率可达 99% 以上。

3.4 结构增强材料

连续纤维增强的复合材料具有轻量化、高强度、可设计性等特点, 在航空、航天、汽车等领域有着广泛的应用^[75], 氧化铝基陶瓷连续纤维可作为结构增强材料制备成陶瓷基、金属基、聚合物基复合材料, 其结构增强的陶瓷基和金属基复合材料是其最

重要的应用形式。

氧化铝基陶瓷连续纤维增强的氧化物陶瓷基复合材料具有耐高温、抗氧化、抗蠕变、力学性能优异等系列优点, 在航空、航天、核能等领域有广阔的应用前景^[76–77]。美国等在此领域开展了深入研究, 成功制备出相关构件并实现应用, 如 NASA 格林研究中心和 COI Ceramics 公司联合制备了发动机尾部混合器的缩比件, Boeing 公司研制了发动机尾喷; 德国 DLR 采用 WHIPOXTM 的氧化铝/氧化铝复合材料制备了燃烧室隔热瓦, DLR 采用 WHIPOXTM 的氧化铝/氧化铝复合材料研制了一款具备热防护和隔热系统的返回舱, 该返回舱从国际空间站返回, 经历大气层时外界环境温度高达 2 000 °C, 而其内部温度稳定在 35 °C; 德国 DLR 采用 WHIPOXTM 的氧化铝/氧化铝复合材料制备了航空发动机燃烧室衬套, 该衬套通过了装机考核; 美国 Solar Turbines 公司和 COI ceramics 公司采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料制备了 Centaur 50S 发动机燃烧室的外衬, 该衬套完成了 109 次循环超过 25 000 h 的模拟环境考核^[65]。中国国内研究机构(中国航天特种材料及工艺技术研究所、中国航发北京航空材料研究院、国防科技大学等)也针对氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料开展研究, 并取得了重要进展, 但与国外先进水平仍存在较大差距^[78–79]。随着中国高性能氧化铝基陶瓷纤维技术的不断进步, 相信系列氧化铝连续纤维增强陶瓷基复合材料的工程化应用指日可待^[80]。

与金属材料相比, 氧化铝基陶瓷连续纤维增强金属基复合材料密度低、比强度高、比模量高、耐磨性好、耐高温性能好、抗疲劳、抗老化等性能优良, 在航空航天、武器装备、电力、汽车工业等领域应用前景广阔^[81]。随着美国 3M 公司高强度 Nextel 610 氧化铝连续纤维的研制成功与投放市场, 氧化铝基陶瓷连续纤维增强铝基复合材料的力学性能得到极大提高, 可替代铝合金、钢材及聚合物基复合材料应用于导弹的硬质弹尾、飞机着陆架、电缆增强芯等^[80,82]。基于此复合材料, 3M 公司研发了一种高耐热、低弧垂的氧化铝纤维增强铝基复合芯导线, 其抗拉强度是普通铝线的 8 倍, 重量仅为同体积钢芯的一半, 保持电线杆塔距离不变的情况下, 导线弧垂不增加, 且其输送容量大幅提升, 载流量是传统的钢芯铝绞线的 2~3 倍。目前这种导线已经在欧美地区及中国的电力输送领域得到实际应用^[83–86]。

4 结论与展望

综上所述,氧化铝陶瓷连续纤维及复合材料正迎来空前的发展期,中国已在关键技术、产业化及下游应用领域取得了重大进展,已逐渐摆脱国外发达国家在纤维方面对我国的限制。但由于中国研究起步晚,研发技术难度大,设备加工精细程度差,导致在纤维种类、性能和应用方面仍与国际先进水平存在较大差距,因此持续加大技术创新、不断突破关键技术仍然是现阶段及未来一段时间内氧化铝基陶瓷连续纤维及其复合材料领域研究的重要任务。

目前,中国氧化铝基陶瓷连续纤维的研制工作主要是在国家政策扶持和重大任务的牵引下,参照、仿制国外产品,以产品的跟踪研制为主,着重解决国家重大需求和应用急需。高校与研究机构研发通常以型号产品为依托,必要的基础科学机理与理论尚不清楚,导致面临新的应用需求时缺乏理论支撑,自主创新能力不足。由于氧化铝连续纤维的主要应用是基于其耐高温性能和高强度,可以预见在未来一段时间内,提高氧化铝连续纤维的拉伸强度和耐高温性能仍然是该领域科研工作者的主要目标。因此,开展关键基础理论研究,明晰氧化铝基陶瓷纤维材料成分-结构-工艺-性能之间的深层次关系规律,建立高性能氧化铝陶瓷连续纤维的理论模型,并进一步指导实验,将有助于在氧化铝基陶瓷连续纤维的强度和耐温性等方面实现突破,促进氧化铝基纤维材料在航空航天及相关领域的应用。

参考文献:

- [1] MATEEN T, FAISAL H, AFZAAL A. Overview of Nextel™ based structures for space applications [J]. *J Space Technol Sci*, 2011, 1(1): 88–94.
- [2] COX B N, ZOK F W. Advances in ceramic composites reinforced by continuous fibers[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1996, 1(5): 666–673.
- [3] BANSAL N P. *Handbook of Ceramic Composites*[M]. Boston, MA: Springer US, 2005.
- [4] KRENKEL W. *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [5] MICHALSKE T A, HELLMANN J R. Strength and toughness of continuous-alumina-fiber-reinforced glass-matrix composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(9): 725–731.
- [6] KAYA C, GU X, AL-DAWERY I, et al. Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2002, 3(1): 35–44.
- [7] RADSICK T, SARUHAN B, SCHNEIDER H. Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(5): 545–550.
- [8] ALLAN R H, MICHAEL F G. High temperature properties of three Nextel ceramic fibers [C]//32nd International SAMPE Symposium, California, USA, 1987, 4: 6–9.
- [9] CHAWLA N, KERR M, CHAWLA K K. Monotonic and cyclic fatigue behavior of high-performance ceramic fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(1): 101–108.
- [10] TOWATA A, HWANG H J, YASUOKA M, et al. Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2001, 32(8): 1127–1131.
- [11] DENKI KAGAKU K K. Process for continuous polycrystalline mullite fiber[P]. JP Patent, 260868-A26. 1985–06–03.
- [12] KITAOKA S, KAWASHIMA N, KOMATSUBARA Y, et al. Improved filtration performance of continuous alumina-fiber-reinforced mullite composites for hot-gas cleaning[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(1): 45–50.
- [13] 陆华. 氧化铝纤维的制造、性能及应用[J]. *国外耐火材料*, 1997, 22(9): 19–23.
LU Hua. *Foreign Refract*, 1997, 22(9): 19–23.
- [14] BHATT R. Modulus, strength and thermal exposure studies of FP-Al₂O₃/aluminum and FP-Al₂O₃/magnesium composites[J]. *NASA Tech Memo*, 1981: 1–18.
- [15] ALMEIDA R S M, TUSHTEV K, CLAUß B, et al. Tensile and creep performance of a novel mullite fiber at high temperatures[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2015, 76: 37–43.
- [16] ALMEIDA R S M, BERGMÜLLER E L, LÜHRS H, et al. Thermal exposure effects on the long-term behavior of a mullite fiber at high temperature[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(9): 4101–4109.
- [17] BERGER M H, BUNSELL A R. 1.9 oxide fibers[M]//*Comprehensive Composite Materials II*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 218–242.
- [18] TUSHTEV K, ALMEIDA R S M. *Comprehensive composite materials II*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018: 131–157.
- [19] BUNSELL A R. *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*[M]. Oxford: Woodhead Publishing, 2009.
- [20] 陈代荣, 韩伟健, 李思维, 等. 连续陶瓷纤维的制备、结构、性能和应用: 研究现状及发展方向[J]. *现代技术陶瓷*, 2018, 39(3): 151–222.
CHEN Dairong, HAN Weijian, LI Siwei, et al. *Adv Ceram*, 2018, 39(3): 151–222.
- [21] NOURBAKHSH S, LIANG F L, MARGOLIN H. Characterization of a zirconia toughened alumina fibre, PRD-166[J]. *J Mater Sci Lett*, 1989, 8(11): 1252–1254.
- [22] KOBAYASHI K, UTSUNOMIYA T, IWANAGA K, et al. Continuous process for producing long α -alumina fibers[P]. US patent, 4812271. 1989–03–14.
- [23] 张力. 水性溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃-SiO₂ 纤维的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2011.
ZHANG Li. Study on preparation of Al₂O₃-SiO₂ fiber by aqueous sol-gel method[D]. Xiamen: Xiamen University, 2011.
- [24] 张继恒. 一种 SiO₂/Al₂O₃ 复相陶瓷纤维的制备及力学和热学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
ZHANG Jiheng. Study on the preparation and mechanical and thermal properties of a SiO₂/Al₂O₃ composite ceramic fiber [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [25] EMIG G, WIRTH R, ZIMMERMANN-CHOPIN R. Sol/gel-based precursors for manufacturing refractory oxide fibres[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(17): 4559–4566.
- [26] 姚树玉. 莫来石连续纤维制备工艺的研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2006.
YAO Shuyu. Preparing method of continuous mullite fibers [D]. Beijing: Institute of Mechanical Sciences, 2006.

- [27] 王德刚, 仲蕾兰, 顾利霞. 氧化铝纤维的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(4): 17–19.
WANG Degang, ZHONG Leilan, GU Lixia. N Chem Mater, 2002, 30(4): 17–19.
- [28] OKAMURA K. Ceramic fibres from polymer precursors[J]. Composites, 1987, 18(2): 107–120.
- [29] BUNSELL A R. Oxide fibers for high-temperature reinforcement and insulation[J]. JOM, 2005, 57(2): 48–51.
- [30] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [31] PANDA P K, RAMAKRISHNA S. Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors[J]. J Mater Sci, 2007, 42(6): 2189–2193.
- [32] 居学海, 范晓薇, 马海霞, 等. 水合铝离子单体和二聚体的 DFT 研究[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 347–351.
JU Xuehai, FAN Xiaowei, MA Haixia, et al. Environ Chem, 2007, 26(3): 347–351.
- [33] 牛延强. 纤维用铝溶胶前驱体的制备及表征[D]. 济南: 山东大学, 2020.
NIU Yanqiang. Preparation and characterization of aluminum Sol for preparing alumina fibers [D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [34] TRIPOL'SKAYA T A, KOLYADINTSEVA L V, MEL'NIK E A, et al. On the stability of Al13 Keggin cation in aqueous hydrogen peroxide solutions[J]. Russ J Inorg Chem, 2017, 62(11): 1488–1494.
- [35] 薛明俊, 周世, 王淙, 等. 无机铝溶胶可纺性的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 1994, 22(5): 14–21.
XUE Mingjun, ZHOU Shi, WANG Cong, et al. Glass Enamel Ophthalmic Opt, 1994, 22(5): 14–21.
- [36] 孟强. 氧化铝基陶瓷连续纤维的制备及其性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
MENG Qiang. Preparation and properties characterization of alumina ceramic continuous fibers [D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [37] 丁子上, 翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(5): 443–450.
DING Zishang, WENG Wenjian. J Chin Ceram Soc, 1993, 21(5): 443–450.
- [38] 赵婧, 李怀祥. 溶胶-凝胶法制备无机纳米材料的研究现状[J]. 微纳电子技术, 2005, 42(11): 500–505.
ZHAO Jing, LI Huaixiang. Micronanoelectronic Technol, 2005, 42(11): 500–505.
- [39] 任素娥, 梁小平, 赵素珍, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 914–917.
REN Sue, LIANG Xiaoping, ZHAO Suzhen, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2010, 29(4): 914–917.
- [40] 曹凯, 沈湘黔, 王涛平, 等. 溶胶凝胶法制备纳米结构氧化铝陶瓷纤维[J]. 矿冶工程, 2004, 24(5): 76–79.
CAO Kai, SHEN Xiangqian, WANG Taoping, et al. Min Metall Eng, 2004, 24(5): 76–79.
- [41] 黄前军, 陈小君, 陈立富. 溶胶-凝胶法制备多晶氧化铝纤维的研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2006, 45(3): 375–378.
HUANG Qianjun, CHEN Xiaojun, CHEN Lifu. J Xiamen Univ Nat Sci, 2006, 45(3): 375–378.
- [42] CHIOU Y H, TSAI M T, SHIH H C. The preparation of alumina fibre by sol-gel processing[J]. J Mater Sci, 1994, 29(9): 2378–2388.
- [43] VENKATESH R, RAMANAN S R. Influence of processing variables on the microstructure of sol-gel spun alumina fibres[J]. Mater Lett, 2002, 55(3): 189–195.
- [44] 贾玉娜, 曹旭, 焦秀玲, 等. 无机酸铝体系氧化铝连续纤维的制备技术研究[J]. 无机材料学报, 2023, 38(11): 1257–1266.
JIA Yuna, CAO Xu, JIAO Xiuling, et al. J Inorg Mater, 2023, 38(11): 1257–1266.
- [45] 张鲁, 刘陆群, 唐赛, 等. 温度和晶粒尺寸及分布影响下的氧化铝纤维烧结晶粒长大的相场模拟[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(4): 320–328.
ZHANG Lu, LIU Luqun, TANG Sai, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2021, 26(4): 320–328.
- [46] LIU Y, ZHANG Z F, HALLORAN J, et al. Yttrium aluminum garnet fibers from metalloorganic precursors[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3): 629–645.
- [47] WU C Z, LIU Q, CHEN R, et al. Mechanism of grain refinement and growth for the continuous alumina fibers by MgO addition[J]. Ceram Int, 2023, 49(5): 8565–8575.
- [48] MA Y Z, LIU H T, WU C Z, et al. Preparation of high-strength alumina-zirconia fibers by the sol-gel method combined with two-step sintering processes[J]. Ceram Int, 2024, 50(2): 4125–4135.
- [49] JOHNSON D D. Nextel 312 ceramic fiber from 3M[J]. J Coat Fabr, 1981, 10(4): 282–296.
- [50] 贾玉娜, 梁可可, 焦秀玲, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 连续纤维的制备及力学性能[J]. 材料导报, 2021, 35(14): 14025–14029.
JIA Yuna, LIANG Keke, JIAO Xiuling, et al. Mater Rep, 2021, 35(14): 14025–14029.
- [51] SCHMÜCKER M, FLUCHT F, SCHNEIDER H. High temperature behaviour of polycrystalline aluminosilicate fibres with mullite bulk composition. I. Microstructure and strength properties[J]. J Eur Ceram Soc, 1996, 16(2): 281–285.
- [52] 梁可可, 贾玉娜, 陈代荣, 等. 含硼氧化铝基陶瓷连续纤维的制备技术[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(4): 39–43.
LIANG Keke, JIA Yuna, CHEN Dairong, et al. Aerosp Mater Technol, 2020, 50(4): 39–43.
- [53] PETRY M D, MAH T I. Effect of thermal exposures on the strengths of nextel™ 550 and 720 filaments[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(10): 2801–2807.
- [54] 王新刚, 杨青青, 林根连, 等. 国产 550 级连续氧化铝陶瓷纤维的高温拉伸性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(6): 629–635.
WANG Xingang, YANG Qingqing, LIN Genlian, et al. J Inorg Mater, 2022, 37(6): 629–635.
- [55] LAVASTE V, BERGER M H, BUNSELL A R, et al. Microstructure and mechanical characteristics of alpha-alumina-based fibres[J]. J Mater Sci, 1995, 30(17): 4215–4225.
- [56] HAY R S, FAIR G E, TIDBALL T. Fiber strength after grain growth in nextel™ 610 alumina fiber[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(6): 1907–1914.
- [57] 郭娟妮. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 连续纤维的制备与表征[D]. 济南: 山东大学, 2020.
GUO Juanni. Preparation and characterization of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ continuous fiber[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [58] DELÉGLISE F, BERGER M H, JEULIN D, et al. Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(5): 569–580.
- [59] POULON-QUINTIN A, BERGER M H, BUNSELL A R. Mechanical and microstructural characterisation of Nextel 650 alumina-zirconia fibres[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(9): 2769–2783.
- [60] 李萌. 溶胶凝胶法制备连续氧化铝纤维的基础研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.
LI Meng. Research of preparation of continuous alumina fibers by sol-gel method [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [61] 孙敬伟, 王洪磊, 杨蕊, 等. 热处理环境对 Al_2O_3 纤维力学性能及微观结构的影响[J]. 材料工程, 2023, 51(8): 110–119.
SUN Jingwei, WANG Honglei, YANG Rui, et al. J Mater Eng, 2023, 51(8): 110–119.

- [62] 彭劭恒, 姚树伟, 王娟, 等. 加张烧结下连续氧化铝纤维的组织结构演变规律[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2022, 27(5): 542–549.
PENG Shaoheng, YAO Shuwei, WANG Juan, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2022, 27(5): 542–549.
- [63] 王安琪. 氧化铝连续纤维的表面改性研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
WANG Anqi. Surface modification of alumina continuous fiber [D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [64] SCHMÜCKER M, FLUCHT F, MECHNICH P. Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 557: 10–16.
- [65] 姜如. 连续氧化铝纤维增强氧化铝基复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2019.
JIANG Ru. Preparation and performance of continuous alumina fiber reinforced alumina matrix composites [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2019.
- [66] HAY R S, ARMANI C J, RUGGLES-WRENN M B, et al. Creep mechanisms and microstructure evolution of Nextel™ 610 fiber in air and steam[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(10): 2413–2426.
- [67] WILSON D M, LIEDER S L, LUENEBURG D C. Microstructure and high temperature properties of nextel 720 fibers[M]//Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 16, Issue 5. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008: 1005–1014.
- [68] ARMANI C J, RUGGLES-WRENN M B, HAY R S, et al. Creep and microstructure of Nextel™ 720 fiber at elevated temperature in air and in steam[J]. Acta Mater, 2013, 61(16): 6114–6124.
- [69] BUNSELL A R, BERGER M H. Fine diameter ceramic fibres[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(13): 2249–2260.
- [70] 汪家铭, 孔亚琴. 氧化铝纤维发展现状及应用前景[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(4): 49–54.
WANG Jiaming, KONG Yaqin. Hi Tech Fiber Appl, 2010, 35(4): 49–54.
- [71] 景茂祥, 沈湘黔. 氧化铝纤维的研究现状与发展趋势[J]. 矿冶工程, 2004, 24(2): 69–71.
JING Maoxiang, SHEN Xiangqian. Min Metall Eng, 2004, 24(2): 69–71.
- [72] 薛友祥, 李福功, 唐钰栋, 等. 高温陶瓷纤维过滤材料[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(5): 281–293.
XUE Youxiang, LI Fugong, TANG Yudong, et al. Adv Ceram, 2020, 41(5): 281–293.
- [73] ROMINE J C. New High-temperature Ceramic Fiber[J]. Ceram. Eng. Sci Proc, 1987, 8(7/8): 755–758.
- [74] 刘威, 崔元山, 金江. 高温除尘用纤维多孔陶瓷材料的制备及性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(4): 107–110.
LIU Wei, CUI Yuanshan, JIN Jiang. J Nanjing Univ Technol Nat Sci Ed, 2011, 33(4): 107–110.
- [75] 王挺, 王三反, 陈霞. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 35–38.
WANG Ting, WANG Sanfan, CHEN Xia. Technol Water Treat, 2009, 35(3): 35–38.
- [76] 冻瑞岚, 彭志航, 向阳, 等. 固含量对浆料浸渍法制备氧化铝陶瓷基复合材料结构与性能的影响[J]. 材料工程, 2023, 51(8): 120–129.
DONG Ruilan, PENG Zhihang, XIANG Yang, et al. J Mater Eng, 2023, 51(8): 120–129.
- [77] ZHU C X, CAO F, XIANG Y, et al. Effects of sintering temperature on mechanical properties of alumina fiber reinforced alumina matrix composites[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2020, 93(1): 185–192.
- [78] TANIMOTO Y, NEMOTO K. Development of Al₂O₃ fiber-reinforced Al₂O₃-based ceramics[J]. Dent Mater J, 2004, 23(3): 297–304.
- [79] 杨瑞, 陈易诚, 邓杨芳, 等. 高温热暴露对 Al₂O₃/Al₂O₃ 陶瓷基复合材料性能影响[J]. 航空材料学报, 2023, 43(2): 1–8.
YANG Rui, CHEN Yicheng, DENG Yangfang, et al. J Aeronaut Mater, 2023, 43(2): 1–8.
- [80] ZOK F W. Fracture and fatigue of continuous fiber-reinforced metal matrix composites[M]//Comprehensive Composite Materials. Amsterdam: Elsevier, 2000: 189–220.
- [81] 张俊敏, 蔡飞燕, 靳喜海, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料研究与应用进展[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(2): 195–207.
ZHANG Junmin, CAI Feiyan, JIN Xihai, et al. J Ceram, 2023, 44(2): 195–207.
- [82] DEVE H E, MCCULLOUGH C. Continuous-fiber reinforced composites: A new generation[J]. JOM, 1995, 47(7): 33–37.
- [83] 戴小亚. 连续氧化铝纤维增强铝基复合材料残余应力表征与调控[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
DAI Xiaoya. Determination and adjustment of matrix residual stress in continuous alumina fiber-reinforced aluminum composites [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [84] 3M Center, Aluminum Conductor Composite Reinforced Technical Notebook. Conductor and Accessory Testing. [EB/OL]. [2024-03-01]. <http://multimedia.3m.com>
- [85] 黄钰刚. ACCR 导线在重庆 220kV 水双南北线路改造中的应用分析[J]. 电力技术经济, 2009, 21(1): 49–53.
HUANG Yugang. Electr Power Technol Econ, 2009, 21(1): 49–53.
- [86] 杨韬, 马庆强. 新一代复合导线: ACCR 的特点及其应用[J]. 电力设备, 2007(12): 84–87.
YANG Tao, MA Qingqiang. Electr Equip, 2007(12): 84–87.

Progress on Alumina Ceramic Continuous Fibers

JIAO Xiuling, CHEN Dairong

(National Engineering Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Extended Abstract

Alumina ceramic continuous fiber is one of the most important materials because of its high strength and modulus, high temperature resistance, chemical inertness in both oxidizing and reducing atmospheres even at high temperature, resistance to attack from non-oxide materials, good electrical insulation and low thermal conductivity. The high strength and high-temperature resistance have allowed the development of metal and ceramic matrix composites with high tensile strength or high-temperature load-bearing capability. Thus, alumina ceramic continuous fiber is of great importance in aerospace, advanced manufacturing, and other fields.

The Al_2O_3 content in alumina ceramic fiber is usually more than 70% (mass fraction), and generally contains a small amount of other oxides, such as SiO_2 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , and *etc.* Amorphous SiO_2 , transition phase alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite are the common phases in alumina ceramic fibers, resulting in various phase compositions and microstructures. Chemical composition and the microstructure have great effects on the fibers' mechanical performance and temperature resistance. Depending on the chemical composition and the microstructure, the alumina ceramic fibers show the tensile strength from 1.5 GPa to 3.1 GPa, and a long-term using temperature varied from 1 000 °C to 1 300 °C. The careful selection is necessary according to the unique circumstances and conditions involved in the use and processing of the alumina fibers. Furthermore, the preparation of alumina ceramic fibers with controlled composition and microstructure is critical.

Main methods for manufacturing alumina ceramic fibers can be classified as slurry process, melt-spinning process, prepolymerization process and sol-gel spinning process. The melt spinning method was limited in the length of the fibers, thus, it was not suitable for the preparation of the alumina continuous fibers. While it is difficult to prepare alumina fibers with high strength from the slurry method. Excellent alumina continuous fibers can be obtained through the pre-polymerization process and sol-gel spinning process, in which the sol-gel method shows the advantages of adjustable composition, uniform composition at the atomic level, relative moderate preparation conditions and low cost, becoming the most important preparation method for alumina ceramic continuous fibers.

In the past decades, a family of alumina fibers have been developed, typically as the commercial 3M NextelTM alumina ceramic fibers, which have been used in a variety of areas. However, its export to China is restricted by developed countries because of the application in military field, such as aerospace. To develop the local production, many researchers of China have devoted to the preparation of alumina continuous ceramic fibers, mainly by new sol, that is, how to transform from the gel fiber to ceramic fiber. Fortunately, significant progress has been made recently, so that commercialization of the ceramic fiber comes to be true. This further promotes the applications of alumina ceramic fibers. However, there is still a certain gap in performance between the local produced fibers and the fibers abroad. Continued technological innovation is still an important task in the future.

Summary and prospects At present, the development of alumina based ceramic continuous fiber in China is mainly carried out under the national academic financial support. The main work at current stage mainly focuses on how to produce the fibers which could meet the basic properties. Most research and development usually rely on model products. Few attention is paid to the research on relevant scientific mechanism and theory, resulting in lack of theoretical support for new applications and in lack of independent innovation ability. Since most of the applications of alumina continuous fiber are based on its performance of high temperature resistance and high strength, it can be predicted that improving the tensile strength and thermal resistance of alumina continuous fiber is still the main goal in the future. Therefore, it is believed as important work to carry out key basic theoretical research, to clarify the intrinsic relationship between the composition-structure-processing-performance of alumina ceramic fibers, and to establish a theoretical model of high-performance alumina ceramic continuous fiber. These investigations can direct the design and preparation of the fibers, to achieve breakthroughs hopefully in the strength and temperature resistance of alumina ceramic continuous fiber, and to furtherly promote the application of fiber and the composite in aerospace and the related fields.

Keywords alumina continuous fibers; preparation; properties; applications