

高性能氧化铝连续纤维研究进展

姚树伟¹, 陈 力¹, 马运柱¹, 刘文胜², 王 娟²

(1. 中南大学, 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学高等研究中心, 长沙 410083)

摘 要: 氧化铝连续纤维因具高强度、高模量及优异的耐高温氧化性能, 在高温隔热绝热与航天器空间碎片防护领域极具应用价值。溶胶-凝胶法作为制备高性能氧化铝连续纤维的主要方法, 然其繁杂的工艺流程——涵盖热分解、相变、致密化及晶粒生长等一系列复杂过程, 致使调控纤维组织结构与优化纤维性能面临多重挑战。通过对高性能氧化铝纤维组织结构的系统归纳、溶胶-凝胶制备过程中微观结构演变规律的阐明, 以及对高温服役条件下组织结构演变与力学性能衰退内在机制的深入解析, 为制备高性能氧化铝连续纤维、推动其在极端环境下的工程应用奠定了理论基础。

关键词: 氧化铝纤维; 溶胶-凝胶; 组织结构; 热稳定性

中图分类号: TQ343.41 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2137-20

网络出版时间: 2026-05-12



氧化铝连续纤维是以 Al_2O_3 为主要成分的新兴高性能陶瓷纤维, 通常通过添加 SiO_2 、 B_2O_3 、 ZrO_2 和 MgO 等氧化物来稳定相结构、抑制高温晶粒生长, 并改善力学性能与热稳定性^[1-2]。该类材料不仅具有高强度、高模量和低热导率, 更在高温氧化环境中呈现优异的化学稳定性, 在航空航天领域展现出广阔的应用前景^[3-9]。

自 1974 年起, 美国明尼苏达矿业制造(3M)公司采用溶胶-凝胶法成功制备出 Nextel™ 系列高性能氧化铝连续纤维, 其中, Nextel™ 610 纤维由高纯度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (>99%, 质量分数)构成, 平均晶粒尺寸约 100 nm, 拉伸强度达 3.1 GPa^[10-11], 是迄今拉伸强度最高的氧化铝基纤维; Nextel™ 720 纤维则通过棒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒与马赛克状莫来石晶粒的双相结构设计^[12], 呈现出优异的抗蠕变性能。目前, Nextel™ 系列纤维及其增强复合材料已应用于航天器隔热瓦、航空发动机尾喷构件、燃烧室衬套、国际空间站防护罩、火箭气体管道罩及无人机射流推进器等关键部件, 逐步形成完整的工程应用体系。除 3M 公司外, 美国杜邦公司、日本三井矿山、住友化学、Nitivy 公司及德国化学纤维及织物研究所等机构,

均突破氧化铝连续纤维商业化生产技术。中国在该领域虽起步较晚, 但近 10 年取得显著进展: 上海硅酸盐研究所、上海榕融、山东大学、东珩国纤和国装新材等单位已实现部分对标 Nextel™ 牌号纤维的工程化生产^[13-14]。中南大学、山东大学等研究院所则突破多种类型氧化铝连续纤维的设计制备技术, 并初步阐明了高性能氧化铝纤维设计-制备-服役全链条的内在机制。

溶胶-凝胶法作为制备氧化铝连续纤维最常用方法, 可在纳米尺度上实现原料的均匀分布^[15]。相较于传统工艺, 该方法具备纯度高、均一性好、工艺通用性强及重现性优异等特点^[16]。然而, 从溶胶到成品纤维的转化经历浓缩、纺丝、热分解、烧结多道工序, 伴随热分解、相变、致密化及晶粒长大等复杂过程^[17], 这些过程直接决定纤维的组织结构与综合性能, 因此, 系统解析纤维制备过程中组织结构演变规律及其与性能的关联机制, 具有重要科学意义。

本文针对氧化铝纤维的组织结构特征展开系统性论述, 进而构建了贯穿全文的核心论述框架(见图 1), 揭示溶胶-凝胶工艺全流程中的组织结构演变机制, 阐明微观组织与纤维性能之间的关系规律, 并

收稿日期: 2025-08-27。 修订日期: 2025-10-19。

基金项目: 国家自然科学基金(U20A202405)。

第一作者: 姚树伟(1989—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 马运柱(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-27. Revised date: 2025-10-19.

First author: YAO Shuwei (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shwyao@csu.edu.cn

Correspondent author: MA Yunzhu (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

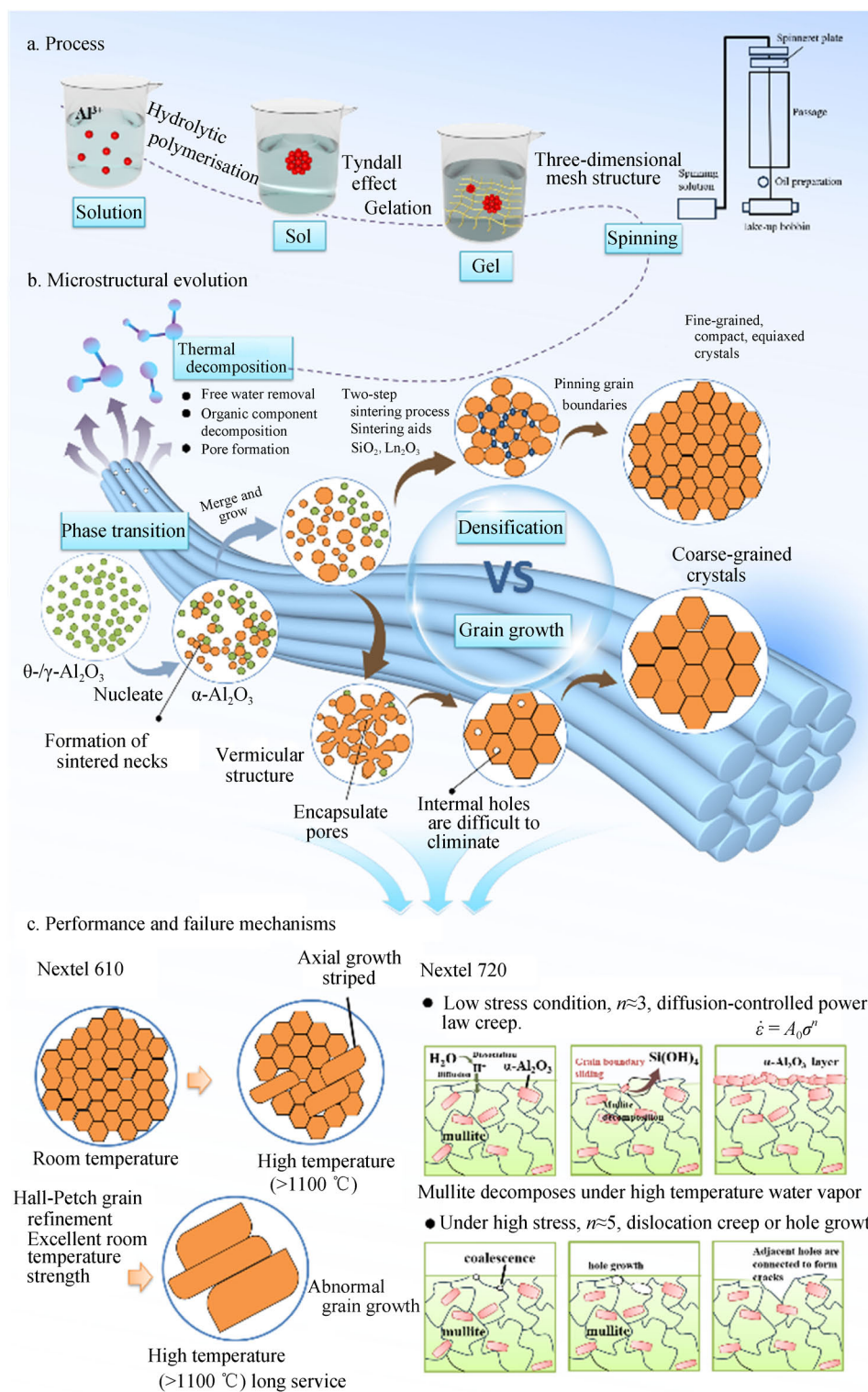


图1 溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的工艺-结构-性能-失效机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram illustrating process-structure-property-failure mechanism of alumina fibres prepared via sol-gel method

综述氧化铝纤维在高温下的服役行为及组织结构演变规律。

1 氧化铝连续纤维的组织结构

依据主要化学成分的差异^[18], 氧化铝连续纤维

可分为单组元与多组元2大体系, 研究表明, 成分设计差异显著影响氧化铝纤维的组织结构和综合性能。

1.1 单组元氧化铝纤维

美国杜邦公司于1979年采用泥浆法率先制备出高纯 α 相氧化铝纤维(牌号FP), 其 $\alpha-Al_2O_3$ 含量

达 99.9%(质量分数)^[19]。FP 纤维直径约 18 μm , 平均晶粒尺寸约 0.5 μm , 室温拉伸强度 1.55 GPa, 弹性模量 379 GPa。日本住友公司于 20 世纪 90 年代初开发的 Almax 纤维中 Al_2O_3 含量同样为 99.9%。该纤维平均直径降至 10 μm , 晶粒尺寸与 FP 纤维相当, 密度 3.60 g/cm^3 , 拉伸强度提升至 1.8 GPa^[20]。

美国 3M 公司利用溶胶-凝胶法研制出 Al_2O_3 含量 99% 的 Nextel™ 610 纤维。通过掺杂 0.67% Fe_2O_3 促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成核, 并引入 0.35% SiO_2 抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒生长, 纤维平均晶粒尺寸细化至 100 nm(图 2)^[10, 21]。Nextel™ 610 纤维直径 10~12 μm , 基于霍尔-佩奇(Hall-Petch)强化机制, 拉伸强度达 3.1 GPa, 较 FP 纤维提升 100%^[19]。目前, 以 Nextel™ 610 纤维为增强体的陶瓷基复合材料已成功应用于航空航天领域(图 3)。

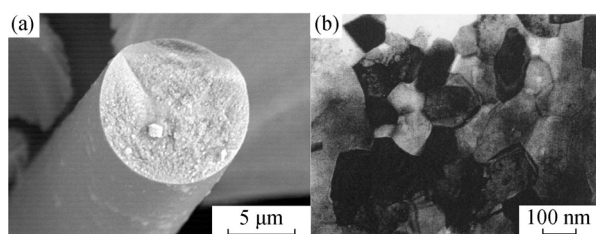


图 2 Nextel 610 纤维组织结构: (a) SEM 断口形貌; (b) TEM 断面组织^[22-23]

Fig. 2 Fibre microstructure of Nextel 610: (a) SEM fracture surface morphology; (b) TEM cross-sectional microstructure^[22-23]

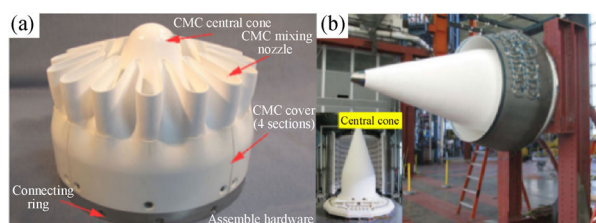


图 3 (a) ERA 项目研制的 N610 / AS 复合材料中心锥(1:4 的缩比件); (b) CLEEN 项目研制的 N610 / AS 复合材料喷嘴组件^[23-24]

Fig. 3 (a) N610/AS composite centre cone developed under the ERA project (1:4 scale model); (b) N610/AS composite nozzle assembly developed under the CLEEN project^[23-24]

1.2 多组元氧化铝纤维

1.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系纤维 SiO_2 是氧化铝纤维中最常添加的氧化物, 自 20 世纪 70 年代起, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系氧化铝纤维已实现工业化生产, 典型产品包括: 3M 公司 Nextel™ 550/720、日本住友 Altex 以及德国化学纤维及织物研究所 CeraFib 75 等

系列纤维。

Nextel™ 550 纤维由 73% Al_2O_3 和 27% SiO_2 组成, 呈现 $\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶双相结构^[25]。纤维直径 10~12 μm , 密度 3.03 g/cm^3 , 室温拉伸强度 2.0 GPa, 弹性模量 193 GPa。为改善氧化铝纤维耐热性能与抗蠕变性能, Nextel™ 720 纤维在单相 610 纤维基础上, 通过引入 SiO_2 与 Al_2O_3 反应生成莫来石相, 形成棒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 镶嵌于马赛克状莫来石的独特双相结构。Nextel™ 720 纤维成分为 85% Al_2O_3 和 15% SiO_2 , 直径 12.5 μm , 室温拉伸强度 2.0 GPa, 弹性模量 260 GPa。相较于 Nextel™ 610 纤维, 其蠕变速率降低 2 个数量级。

住友 Altex 纤维采用先驱体转化法制备, 由 85% Al_2O_3 和 15% SiO_2 组成, 呈现亚稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶双相结构。纤维直径 15 μm , 室温拉伸强度 1.8 GPa, 弹性模量为 210 GPa。由于 SiO_2 未能充分参与反应生成莫来石相, 其耐热温度较完全晶化的莫来石纤维降低 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 。德国 CeraFib 75 纤维由 75%(质量分数) Al_2O_3 和 25% SiO_2 组成, 为莫来石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双相结构, 其室温拉伸强度低于 Nextel™ 720 纤维, 约 1.46 GPa, 但展现出较好的高温强度保持能力。

近年来, 中国在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系纤维方面取得突破性进展, 国产 SIC 550 纤维成分与 Nextel™ 550 纤维相同, 其物相除 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶相外, 还含有微量 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 相^[26]。纤维直径 13 μm , 室温拉伸强度 1.38 GPa, 其在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露后因非晶晶化现象导致纤维强度急剧衰减至 331 MPa, 如图 4 所示。国产 Morlion 735 纤维组分同于 Nextel™ 550 纤维, 亦呈现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶双相结构, 直径 11 μm , 室温拉伸强度 2.2 GPa^[27]。Jia 等^[28]采用溶胶-凝胶法联合干纺技术实现了长度超过 1500 m 氧化铝基连续纤维的制备, 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 后, 成功获得了由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶 SiO_2 组成的、直径和平均抗拉强度分别为 10 μm 和 2.0 GPa 的连续氧化铝纤维。Wu 等^[29]在 Nextel™ 720 纤维体系基础上引入 1% La_2O_3 , 发现 La^{3+} 优先偏聚于 $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (晶粒 20~100 nm) 与莫来石相界面, 有效抑制高温相变过程中球形氧化铝晶粒异常长大, 使纤维经 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露 5 h 后强度保持率提升至 84%。

1.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系纤维 在多晶氧化铝纤维中引入氧化锆颗粒, 可通过钉扎晶界与抑制晶界扩散的双重机制, 显著提升其热稳定性与抗蠕变性能^[30-31]。杜邦公司开发的 PRD 166 纤维采用

20%四方相 ZrO_2 作为增强相, 相较于 FP 和 Almax 等单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维展现出更优的热稳定性: 其在 1100 °C 条件下仍保留一定拉伸强度, 而后者在 1000 °C 时即完全失效^[20]。

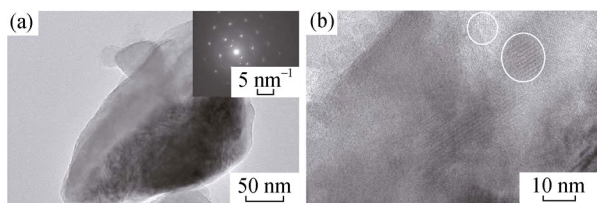


图4 SIC 550 纤维经 1300 °C 热暴露 1 h 后的 TEM 照片: (a) 明场图像(插图显示相应的 SAED 图); (b) 高分辨图像^[26]

Fig. 4 TEM image of SIC 550 fibre after 1 hour of thermal exposure at 1300 °C: (a) Bright field image (inset showing the corresponding SAED pattern); (b) High-resolution image^[26]

针对 SiO_2 组分在高温高压蒸汽环境中碱腐蚀引起的性能退化问题, 3M 公司开发的 Nextel™ 650 纤维, 成分为 89% Al_2O_3 、10% ZrO_2 和 1% Y_2O_3 , 通过完全剔除 SiO_2 成分并引入 5~30 nm 纳米级 t- ZrO_2 强化相, 构建了平均晶粒尺寸 100 nm 的等轴晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 的双相结构。该纤维室温拉伸强度 2.5~2.7 GPa, 虽较 Nextel™ 610 纤维下降, 但高温蠕变速率降低 1~2 个数量级, 实现了综合性能的优化平衡^[31]。

1.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系纤维 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系纤维是最先实现商业化的氧化铝基纤维, 由 3M 公司开发, 牌号 Nextel™ 312, 直径 10~12 μm , 成分为 62% Al_2O_3 、24% SiO_2 和 14% B_2O_3 , 具有莫来石和非晶双相结构^[32]。Nextel™ 312 纤维的热稳定性受硼氧化物高温挥发特性制约, 当服役温度超过 1200 °C 时出现显著收缩。基于此, 通过成分优化开发的 Nextel™ 440 纤维将 B_2O_3 含量降低至 2%, 同时调整 Al_2O_3 和 SiO_2 含量为 70% 和 28%, 纤维相结构转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶相。然而, 微量硼氧化物的存在仍然导致其热稳定性逊于其他体系纤维。贾玉娜等^[33]采用干法纺丝制得含硼氧化铝基连续纤维, 直径为 14~15 μm , 经 1000 °C 煅烧后纤维主晶相为莫来石相, 拉伸强度最高可达 1.35 GPa。

综合分析表明, 以美国 3M 公司为代表的国外研究机构起步早, 其产品工程化应用和性能数据库方面更为完善; 而国内研究则在新型体系开发(如稀土氧化物掺杂)和工艺创新方面展现出强劲的活力, 但在连续化稳定制备技术和长远服役性能数据积累方面仍存在差距。目前, 国外研究更侧重于材

料工程化应用与可靠性, 而国内研究目前更多聚焦于实验室阶段性能突破与机理探索。

2 制备过程中氧化铝纤维组织结构演变行为

在溶胶-凝胶法制备氧化铝连续纤维的工艺中, 以金属盐溶液作为原料经水解、聚合、凝胶化, 继而通过纺丝工艺制得前驱体纤维。前驱体纤维需经高温煅烧方可实现向氧化铝纤维的转变。前驱体纤维的煅烧阶段涉及热分解、相变、晶粒生长及致密化等复杂物理化学过程, 这些过程最终决定氧化铝纤维的组织结构和力学性能。

2.1 溶胶的制备与凝胶化转变

溶胶-凝胶法经历溶液、溶胶、凝胶 3 个阶段^[34]。以金属无机盐、金属有机醇盐或二者混合物为原料溶于溶剂中, 经过水解和缩聚反应得到前驱体溶胶, 进一步浓缩或自然陈化后, 使细小溶胶粒子聚集成三维网络, 实现凝胶化^[35]。

金属盐电离出带正电的金属阳离子 M^{n+} 与周围的 H_2O 分子形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ 。在水溶液中溶剂单元通常释放 H^+ 形成 3 种配体即 H_2O 、羟基、氧基; 另一部分不可电离的金属醇盐通过亲核取代反应, 生成活性羟基, 不断水解直至形成 $\text{M}(\text{OH})_n$, 这些溶剂单元通过烷氧基化、氧基桥合、羟基桥合形成一维链状结构, 完成缩聚过程。为制得具有一定黏度和可纺性的液体, 基本单元粒子或高聚物分子相互交联, 逐步发展为三维网状结构。此过程中溶剂流动性变弱, 形成半流动半固态的凝胶体系^[36]。

溶胶和凝胶化过程决定了体系的均匀性和纯度, 通过调控水解缩聚反应过程, 包括原料配比、反应温度、pH 值等, 可以实现对氧化铝纤维组织结构的精确控制^[37]。Alves 等^[38]探索了前驱体溶胶的 pH 对溶胶凝胶法制备氧化铝的影响, 在 pH 值为 3.2~6.9 区间内, 氧化铝形貌从纤维到多孔体转变。纤维的形成源于 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ 以醋酸氢氧化铝形式从溶胶中缓慢定向析出结晶。随着 pH 值的升高, 由于 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ 离子浓度的降低和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 浓度的增加, 纤维与多孔体的形成之间存在竞争。近年来, Luo 等^[39]采用分子动力学模拟(MD)和实验相结合方法对羧酸铝溶胶体系的微观结构、流变特性和凝胶化过程进行了研究。实验表明, 铝溶胶的黏度随温度的升高而显著降低, 高于 318 K 的温度更有利于提高铝溶胶的流动性。通过模拟发现, 在 258~358 K 范围内, 凝胶转变点固含量的增

加幅度约为 1%，这对于指导固化过程中工艺参数的精确控制以获得连续均匀的凝胶纤维具有重要作用。Li 等^[40-41]通过密度泛函理论(DFT)研究了铝溶胶中 Al(III)羧酸配合物的结构形成(见图 5)，并制备了不同甲酸与乙酸比例的前驱体溶胶。当甲酸与乙酸的摩尔比为 1.15:0.85 时，溶胶可纺性最好。这

是由于产生了更多的含有 2 个有效活性羧酸基团的四聚体(AlO_6 低聚物、T-2 和 T-3)。Song 等^[42]采用静电纺丝法制备了不同浓度单相溶胶衍生的含硼莫来石微/纳米纤维。研究发现，溶胶浓度越高，纤维中非晶态 SiO_2 分布越均匀，使得纤维结晶温度越低，晶粒尺寸越大。

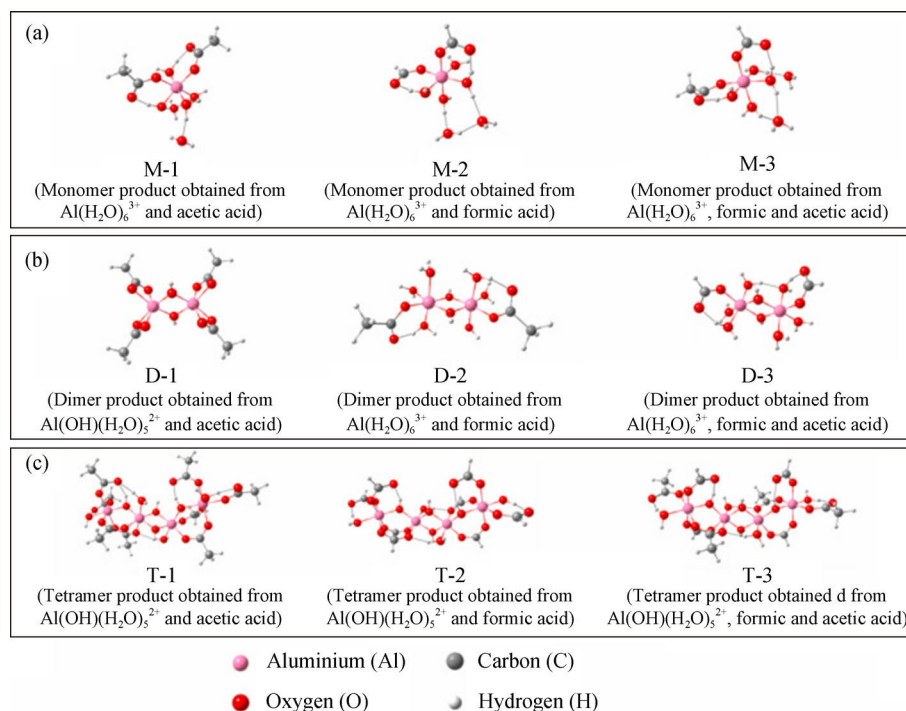


图 5 DFT 计算中前驱体溶胶的微观结构: (a)单体; (b)二聚体; (c)四聚体产物^[41]

Fig. 5 Microstructure of precursor sol in DFT calculations: (a) Monomer; (b) Dimer; (c) Tetramer product^[41]

2.2 前驱体纤维的热分解行为

溶胶-凝胶法合成的前驱体纤维中含有水溶剂与有机组分，需通过低温预处理实现分解脱除，该环节受前驱体溶胶体系、烧结制度等多因素协同调控，且热分解程度直接关联后续组织结构的演化进程。

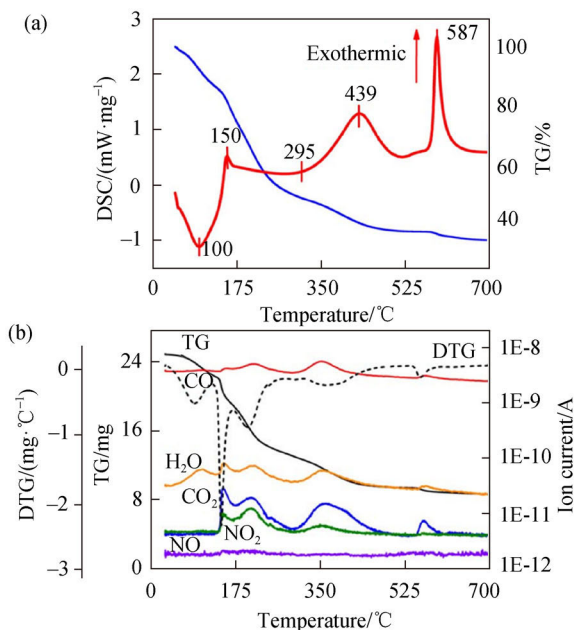
氧化铝前驱体溶胶体系可分为无机铝盐^[43-44]、醇铝^[45-46]和羧酸铝盐^[47-48]体系，其热分解行为因溶胶化学组成差异而有所不同^[49-50]。以无机铝盐体系为例，硝酸铝与氯化铝前驱体纤维在低温热处理阶段主要发生酸根离子脱除反应，其中， NO_3^- 的分解活性优于 Cl^- ， NO_3^- 在 400 °C 时即完成分解脱除，而 Cl^- 经 700 °C 预处理后仍存在残留^[51]。

针对醇铝体系，Maneeratana 等^[52]通过调控仲丁醇铝(ASB)的水解动力学特性，制备出具有静电纺丝特性的氧化铝前驱体溶胶。发现由其制备的氧化铝纳米纤维的热分解过程呈现 3 个阶段：室温至

200 °C 为乙二醇醚溶剂的物理挥发；200~400 °C 为有机物发生氧化分解，同步释放 CO_2 和 H_2O ；400 °C 后发生羟基缩合，逐步构建形成 $\text{Al}-\text{O}$ 网络结构，至 600 °C 时转化成氧化铝纤维。

羧酸铝体系前驱体纤维的热分解机制更具复杂性。Gao 等^[53]基于分析热重-质谱(TG-MS)和热重-差示扫描量热曲线(TG-DSC)分析，发现前驱体纤维的热分解历经 5 个阶段(见图 6)：约 100 °C 发生自由水脱除；约 150 °C 开启羟基脱水缩合、硝酸根离子脱除，以及小分子羧酸根分解等；200 °C 时硝酸根离子基本完全分解，同时部分羧酸盐开始分解；370 °C 时发生甲酸根分解；约 580 °C 时完成乙酸根分解。

多组元氧化铝基纤维的热分解行为与单组元纤维相似，其他组元的热分解过程伴随氧化铝前驱体纤维的热分解行为，基于 TG-DSC 曲线并未发现明显的不同。以氧化铝-莫来石纤维为例，其热分解

图6 氧化铝前驱体纤维的TG-DSC和TG-MS曲线^[53]Fig. 6 TG-DSC and TG-MS curves of alumina precursor fibres^[53]

过程大体分为4个阶段：在110 °C时发生自由水脱除；当温度升至150~200 °C时，硝酸根离子与部分甲酸根离子开始分解并伴随结合水的释放；约320 °C时甲酸根离子主体与部分乙酸根离子继续分解；直至500 °C完成剩余乙酸根的彻底分解及部分羟基的脱除^[54]。

特别是氧化铝前驱体纤维中羟基脱除行为存在争议：部分学者认为羟基在低温热处理即可完全脱除，而另有研究指出纤维在高温阶段仍存在羟基残留^[55-56]。争议的产生主要源于前驱体化学的复杂性：1)不同铝源体系及水解程度导致前驱体中羟基的化学环境本身存在差异；2)测试方法的局限性，传统的TG-DSC难以区分物理吸附水、结构羟基和不同化学环境的羟基的脱除过程，导致不同研究团队对脱羟温度区间和机理的解释不同；3)预烧工艺制度不同，升温速率直接影响动力学过程，导致观测结果差异。

影响羟基脱除的因素可归纳为：1)前驱体的类型和制备条件，研究表明，制备过程中的水解速率和pH值直接影响前驱体的初始羟基分布和结合强度，在900 °C时，缓慢水解制得莫来石前驱体中仅含1.8% H_2O^+ ，中碱性快速水解条件下制得莫来石前驱体则含有13.7% H_2O^+ ^[57]；2)氢键与结构环境，通过对 $(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$ 伸缩振动区(约3430 cm^{-1})的谱图去卷积分析，识别出4个高斯形吸收带，对应2种水

分子和2种羟基：非桥接羟基(约3580 cm^{-1})、非桥接水分子(约3435 cm^{-1})、桥接羟基(约3225 cm^{-1})、桥接水分子(约3000 cm^{-1})，其中，强氢键的桥接羟基更难脱除，它们的存在抑制了网络结构的缩合。Liu等^[58]以铝粉、羧酸、硝酸和正硅酸乙酯为原料，系统探究了不同羟基含量氧化铝前驱体纤维的热分解特性，证实羟基脱除过程主要集中于室温至800 °C，但贯穿前驱体纤维的整个煅烧阶段。

进一步研究表明，羟基含量对纤维莫来石相变具有显著调控作用：当羟基含量超过13%时，莫来石相生成温度达到1300 °C；而当含量低于5.55%时，相变温度可降至700 °C。其作用机制在于，高含量羟基主要与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界的 Al^{3+} 结合形成 $\text{Al}-\text{OH}$ 键，从而抑制 Al_2O_3 与 SiO_2 反应生成莫来石相。对于羟基脱除与相变行为的影响，Beran等给出了另一种解释：羟基含量较多时，网络缩合受阻， $\text{Si}-\text{O}$ 振动峰位移不明显，延迟了莫来石的形成；同时，羟基的存在抑制 AlO_6 向 AlO_4 转变，从而优先形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[57]。

氧化铝前驱体纤维的热分解过程伴随明显质量损失与收缩现象，调控热分解动力学行为是优化纤维组织结构的关键因素，过快的脱除速率易诱发微裂纹与孔隙等缺陷。为防止缺陷产生，常采用缓慢升温配合延长低温保温时间的策略，实现温和热分解。然而，过度延长低温保温时间会导致纤维表层与芯部结构异化，形成表面致密化而芯部多孔的壳核结构^[59-60]。Liang等^[61]对氧化铝前驱体纤维进行室温至600 °C热处理时发现，当400 °C保温超过2 h后，纤维经后续煅烧呈现壳核结构，如图7所示，该结构源于热分解过程中表面与内部的反应进程差异：纤维表面因与氧气充分接触而优先完成分解反应并致密化；内部则因氧气扩散受限导致有机物分解不完全；最终形成含有孔洞和残留物的芯部结构。此类壳核结构在后续热处理中会进一步引发孔洞累积，进而影响纤维的力学性能。

2.3 氧化铝纤维的相变行为

热分解过程有效地移除了有机物质，但留下的无机骨架通常处于无定形或亚稳态过渡相。随着温度进一步升高，材料内部会发生原子重排，向稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变，这一相变过程直接决定了氧化铝纤维的晶相组成。

2.3.1 单组元氧化铝纤维的相变行为 氧化铝存在10余种物相结构，依据热力学稳定性可分为稳态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和亚稳态过渡相(γ 、 η 、 θ 、 δ 、 κ 、 χ 等)2

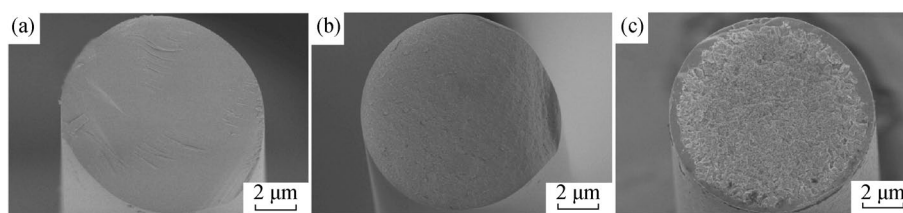


图 7 400 °C 保温时间对氧化铝预烧纤维断面组织的影响: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h^[61]

Fig. 7 Effect of holding time at 400 °C on themicrostructure of precalcined alumina fibres: (a) 1 h;(b) 2 h;(c) 4 h^[61]

类。 α - Al_2O_3 属三方晶系, $R\bar{3}c$ 空间群, 其结构特征为 O^{2-} 呈密排六方(HCP)堆积, Al^{3+} 占据 2/3 八面体间隙位置, 该相具有优异的化学稳定性和机械性能^[62]。作为热力学稳定相, 当温度超过 1000 °C 时, 亚稳相发生向 α 相的不可逆转化。

然而, 该相变过程并非简单的温度函数, 其动力学深受成核能垒、晶粒尺寸与外界张力等因素制约, 这些因素最终决定了相变后微观结构的优劣, 并直接影响纤维中的内应力与缺陷分布。 γ 、 η 、 θ 和 δ 等常见的亚稳态氧化铝中, O^{2-} 呈面心立方(FCC)堆积, Al^{3+} 无序地分布在八面体和四面体空隙。过渡相氧化铝向 α - Al_2O_3 转变需经历 O^{2-} 亚晶格重排, 即从 FCC 至 HCP 的结构转变, 该过程需克服较高能垒, 因此相变驱动力必须足够大(通常需高达 1100 °C 以上的温度)才能触发有效的成核速率, 这也解释了为何该相变通常存在明显的滞后性, 且成核往往优先发生在能量较高的缺陷位置(如晶界、孔隙处或表面)。马运柱等^[63]通过 KAS 法计算得出, 氧化铝前驱体纤维中非晶相 $\rightarrow\gamma$ - Al_2O_3 的相转变激活能约为 412.1 kJ/mol, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\alpha$ - Al_2O_3 相变激活能约为 422.3 kJ/mol。通过原料和工艺优化可降低相变能垒, Macêdo 等^[64]以硝酸铝和尿素为原料制备的氧化铝干凝胶中, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\alpha$ - Al_2O_3 相变激活能降低至 201±4 kJ/mol, 相变温度降低至 750 °C。

初始 θ 相晶粒尺寸是控制相变动力学的关键因素。在转变过程中, θ - Al_2O_3 在形核阶段存在 1 个临界尺寸, 使 α - Al_2O_3 晶核开始形成; 而在生长阶段形成的 α - Al_2O_3 存在 1 个初始尺寸, 一旦超过这个尺寸, 转变即完成^[65]。Yen 等和 Chang 等^[66-67]认为, α - Al_2O_3 成核机理是同步剪切成核。 θ - Al_2O_3 晶粒的尺寸从 10 nm 增加到 22 nm, 并在转变为 α - Al_2O_3 之前保持为单分散的晶粒。由此形成的 α - Al_2O_3 晶核尺寸为 17 nm(临界尺寸, d_c^a), 在多晶 α - Al_2O_3 颗粒形成前急剧长大至 50~55 nm(初级尺寸, d_p)或更大。此外, 较大的初始 θ 相晶粒, 反而会在更低的温度下开始相变, 且在相同温度下会形成更多的 α 相晶

核。在烧结过程中, 纤维存在质量损失和收缩行为, 导致纤维弯曲, 而这些位置易产生应力集中, 成为纤维断裂的薄弱点。

上述相变动力学因素的交互作用, 直接决定了相变后纤维微观结构的完整性, 其核心在于内应力的产生: 1)相变伴随的体积收缩是内应力的根本来源; 2)因温度梯度或晶粒尺寸不均导致部分区域先相变, 后相变区域会受到先相变区域的约束, 产生巨大的组织应力; 3)在 α 相与 θ 相接触的界面上, 由于热膨胀系数差异, 会引入附加应力, 然而, 这些内应力的释放是造成纤维产生微裂纹、孔洞的主要原因。因此, 通过优化预烧组织结构、精确控制烧结制度与张力, 旨在促进均匀、快速的相变, 是缓解内应力、抑制缺陷生成、获得高性能纤维的关键。

氧化铝纤维的终态组织结构与性能和氧化铝相变路径及 α - Al_2O_3 转变温度密切相关, 其相变行为受原料体系、烧结制度及添加剂等多因素调控^[68]。基于文献数据^[69-72], 绘制了各体系氧化铝纤维相变路径(图 8)。典型完整的氧化铝相变路径为非晶相 $\rightarrow\eta$ 相 $\rightarrow\gamma$ 相 $\rightarrow\delta$ 相 $\rightarrow\theta$ 相 $\rightarrow\alpha$ 相^[73-75]。Lucuta 等^[69]研究氯氧铝前驱体纤维水含量影响时发现, 高水含量虽未改变相变路径, 但显著提升了过渡相的转变温度。Chiou 等^[70]对比氯化铝与硝酸铝体系前驱体纤维相变特征, 发现氯化铝体系存在 2 种相变路径: 1) 三水铝石 $\rightarrow\chi$ 相 $\rightarrow\kappa$ 相 $\rightarrow\alpha$ 相; 2) 勃姆石 $\rightarrow\gamma$ 相 $\rightarrow\delta$ 相 $\rightarrow\theta$ 相 $\rightarrow\alpha$ 相; 而硝酸铝体系的相变路径则为: 非晶相 $\rightarrow\gamma$ 相 $\rightarrow\delta$ 相 $\rightarrow\theta$ 相 $\rightarrow\alpha$ 相。Cheng 等^[76]认为氧化铝前驱体纤维和干凝胶具有相似的化学结构和 Al(III)物种; 而在预烧过程中, 与预热干凝胶相比, 由于预热纤维中 AlO_6 单元占比更多, 更容易从 γ - Al_2O_3 相转变为 α - Al_2O_3 相。彭劲恒等^[77]在高温烧结过程中施加轴向张力, 虽未改变相变路径, 但有效促进了 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相的转化进程。

氧化铝典型添加剂涵盖 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 B_2O_3 等氧化物^[78], 依据作用机制可分为 2 类: 一是与 α - Al_2O_3 具有相同晶体结构的 Fe_2O_3 、

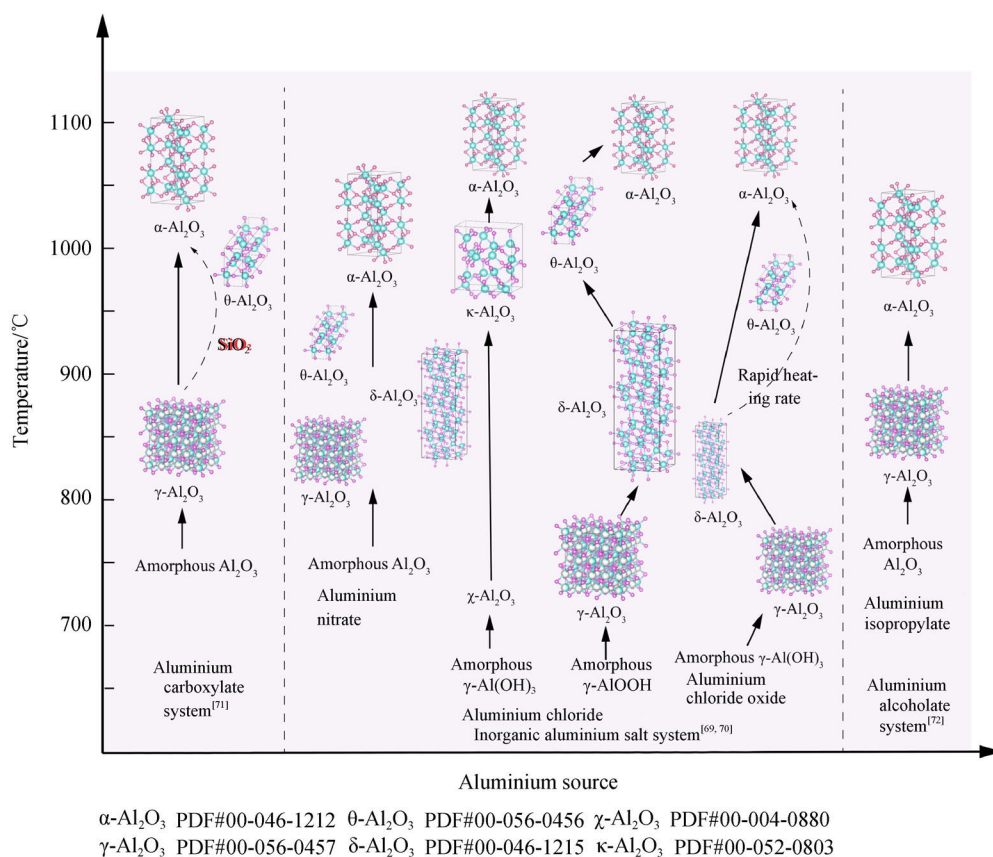
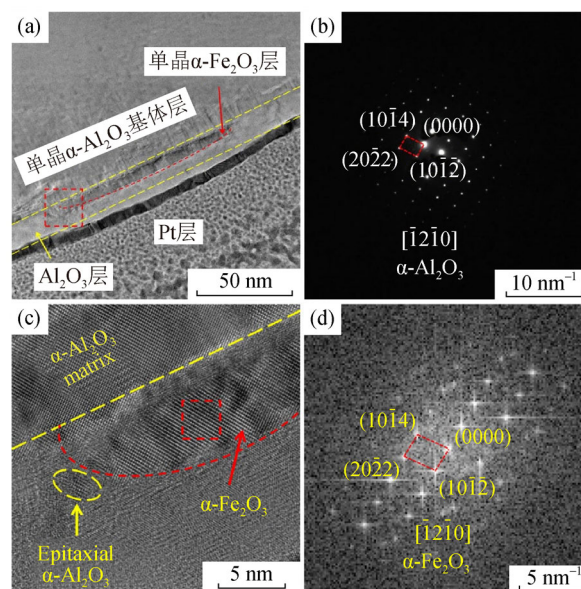


图8 溶胶-凝胶法制备各体系氧化铝纤维的相变路径

Fig. 8 Phase transition pathways for alumina fibres prepared via sol-gel synthesis in various systems

Cr_2O_3 等氧化物, 该类添加剂通过提供异质成核位点促进 α - Al_2O_3 低温形成^[79–81]; 二是 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 等非同晶型氧化物, 通过抑制晶界迁移或稳定过渡相结构延缓 α 相变过程^[71, 82]。Mcardle 等^[83]在勃姆石溶胶中引入 α - Fe_2O_3 颗粒, 使 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变等温速率常数提升 10 倍, 相变温度降低 100 °C。Chandradass 等^[84]以纳米 α - Al_2O_3 为晶种提供 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变成核位点, 显著降低了相变温度。程铭等^[62]在氧化铝前驱体纤维中添加铁溶胶, 发现铁溶胶可优先形成 α - Fe_2O_3 晶核, 并诱导周围非晶 Al_2O_3 沿其晶格外延生长, 直接形成 α 相(图 9)。

Liu 等^[71]以铝粉、甲酸、乙酸、硝酸及硅溶胶为原料, 制备了 SiO_2 含量 0~3% 的氧化铝纤维, 揭示 SiO_2 的引入不仅改变相变路径, 还显著抑制相变进程。其中, 未添加 SiO_2 的纤维相变路径为: 非晶相 $\rightarrow \gamma$ 相 $\rightarrow \alpha$ 相, 在 1000 °C 即可形成 α - Al_2O_3 ; 3% SiO_2 的纤维相变路径为: 非晶相 $\rightarrow \gamma$ 相 $\rightarrow \theta$ 相 $\rightarrow \alpha$ 相, 在 1200 °C 才出现 α - Al_2O_3 , 如图 10 所示。Zhang 等^[85]以六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和铝粉为原料, 证实 CaO-SiO_2 双组分添加可有效延缓 α 相变。Gavrish 等^[86]提出 SiO_2 、 MgO 、 Cr_2O_3 的添加通

图9 氧化铁层和氧化铝层的微观结构: (a)低倍率 TEM 照片; (b) α - Al_2O_3 基体的选区电子衍射; (c)界面的 HRTEM 照片; (d) α - Fe_2O_3 的 FFT^[62]Fig. 9 Microstructures of the iron oxide and aluminium oxide layers: (a) Low magnification TEM; (b) Selected area electron diffraction of the α - Al_2O_3 matrix; (c) HRTEM of the interface; (d) FFT of α - Fe_2O_3 ^[62]

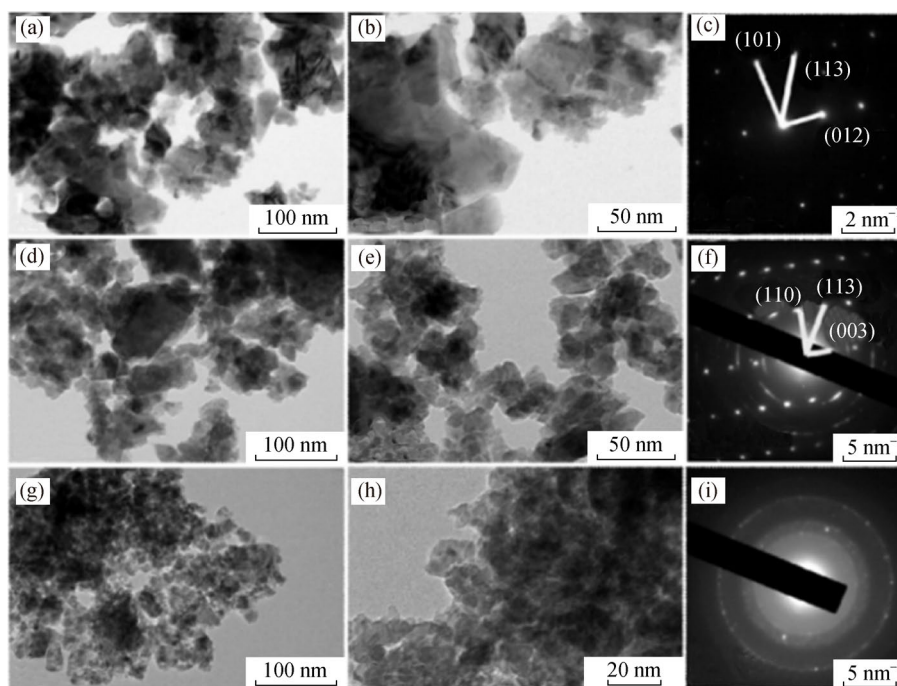


图 10 不同 SiO_2 含量的氧化铝纤维在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 后的组织结构: (a~c) 0%; (d~f) 1%; (g~i) 3%。其中, (c, f, i) 为选区电子衍射(SAED)图, 其他为明场相^[71]

Fig. 10 Microstructures of alumina fibres with different SiO_2 contents after sintering at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h : (a~c) 0%; (d~f) 1%; (g~i) 3%. (c, f, i) show selected area electron diffraction (SAED) patterns; others display bright-field phase images^[71]

过调控点缺陷(阳离子空位、杂质离子)数量, 提高过渡相氧化铝温度区间, 从而延缓 α 相形成。Saito 等^[87]发现引入非晶态 SiO_2 可提高 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变温度, 而晶态 SiO_2 则降低相变温度。这是由于非晶态 SiO_2 通过阻止 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒接触并抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面非均匀形核延缓 $\gamma\text{-}\alpha$ 相变, 而晶态 SiO_2 则作为异质形核位点加速 α 相转变。Venkatesh 等^[75]发现 Ti^{4+} 、 Cr^{6+} 占据 O^{2-} 构成的四面体间隙可阻碍 α 相成核, 从而抑制过渡相氧化铝向 α 相转变。

2.3.2 二组元氧化铝纤维的相变行为 二组元氧化铝纤维通常呈现双相或多相结构特征, 为获得高性能氧化铝基纤维, 需通过多因素协同调控实现相变行为的精准控制。其相变过程受原料体系(种类、配比)、前驱体混合均匀性、烧结制度及添加剂等多维参数共同影响。其中, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系纤维最具代表性, 该体系中 Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔比例显著影响最终相组成, 可形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、过渡相氧化铝、莫来石、尖晶石以及非晶等多种结构。

莫来石存在正交与四方两种晶系, 其中, 正交晶系莫来石的热稳定性更优。基于莫来石优异的高温稳定性和抗蠕变性能, 氧化铝-莫来石双相纤维展现出良好的热稳定性特征。对于该体系, 前驱体溶胶的混合均匀性是决定相变路径的重要因素。当铝硅组分实现原子级混合形成单相溶胶时, 莫来石相

可在 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 直接析出; 而当铝溶胶与硅溶胶在 $1\sim 100\text{ nm}$ 尺度复合时, 莫来石形成温度显著升高^[15, 88]。基于溶胶均一性差异, 该体系存在 3 种相变路径, 图 11 为依据文献总结绘制的示意图^[89-91]: 1) 单相溶胶通过长程 Al-O-Si 键连接, 在 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 时可直接以 Al-O-Si 结构单元形成莫来石相^[90]; 2) 双相溶胶由 Al-O-Al 和 Si-O-Si 键构成, 需经历两步相变: 在约 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时先形成氧化铝过渡相或铝硅尖晶石相, 并伴随部分非晶相; 在约 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Al_2O_3 与 SiO_2 反应生成莫来石相; 3) Wang 等^[89]采用异丙醇铝、硝酸铝、正硅酸乙酯和聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)等组成的杂化溶胶体系, 揭示了第 3 种路径: $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时富铝莫来石($4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)与非晶相共存; $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为高硅莫来石相($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$); 最终在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时转化为稳定 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 相。

与氧化铝单相纤维类似, 原料体系与添加剂也是调控氧化铝-莫来石双相纤维相变行为的关键要素。溶胶-凝胶体系的优化对调控莫来石与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相形成具有重要作用, Zhan 等^[17]研究硅溶胶粒径对双相纤维相变的影响发现, 细化硅溶胶粒径可调控铝/硅溶胶的混合程度, 进而影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成温度: 前驱体溶胶混合均匀性越高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相形成温度越高。非均相铝/硅混合溶胶更易诱导正交晶系莫来石形成。此外, 铝/硅溶胶的混合顺序也会影响

莫来石的形成,在制备羧酸铝溶胶过程中,添加正硅酸乙酯(TEOS)所得纤维的莫来石形成温度(1300 °C)远高于混合羧酸铝溶胶和正硅酸乙酯所得纤维(800 °C)^[92]。Liu 等^[93]调节热处理气氛实现预烧结纤维中残炭量调控,并揭示了残炭量对预烧结纤维相变路径的影响:0.53%残碳量的预烧纤维呈现非晶相→硅铝酸盐→四方相莫来石→正交相莫来石+ θ - Al_2O_3 的相变路径,而 10.51%残碳量的预烧纤维

则遵循非晶相→ γ - Al_2O_3 →正交相莫来石+ α - Al_2O_3 + θ - Al_2O_3 的路径。这是由于残余碳分布于铝硅界面,阻碍高温烧结过程中铝硅反应,从而抑制莫来石相形成。Wu 等^[29]系统探究了 1% La_2O_3 对氧化铝-莫来石双相纤维相变的调控作用,发现 La 元素沿 γ/θ - Al_2O_3 晶界偏析,抑制过渡相氧化铝向稳态氧化铝转变,从而提高 γ/θ - Al_2O_3 和莫来石晶粒稳定性,如图 12 所示。

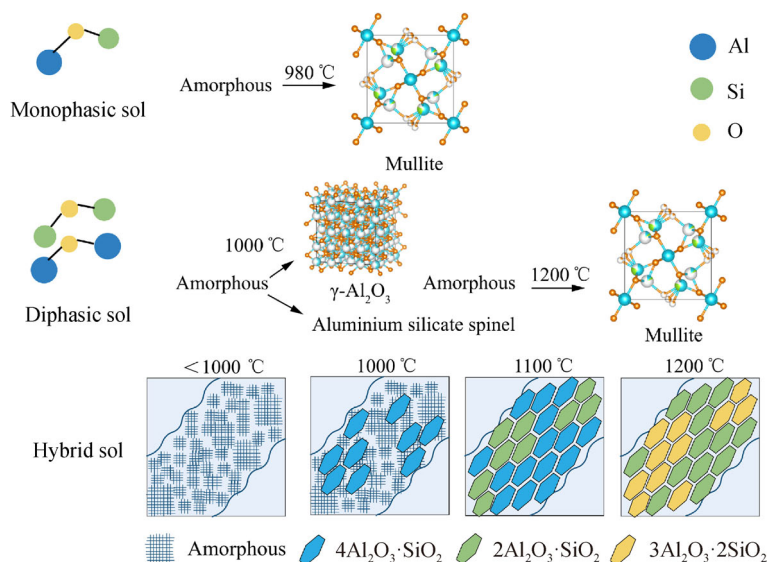


图 11 莫来石纤维存在的 3 种类型结晶路径

Fig. 11 Three crystallisation pathways present in mullite fibres

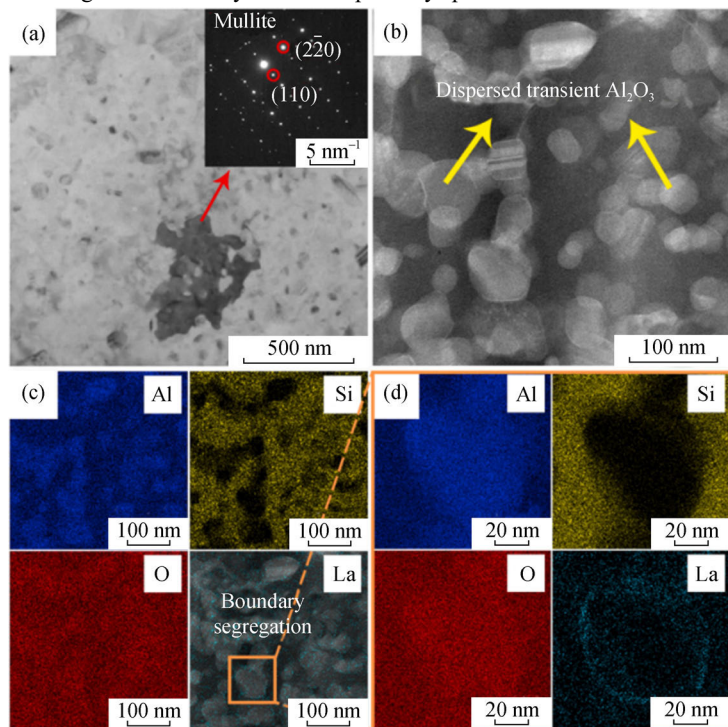


图 12 掺杂 1% La_2O_3 的氧化铝-莫来石纤维的显微结构形貌: (a) TEM 照片及局部区域的选区电子衍射; (b)过渡相氧化铝的 HAADF-STEM 照片; (c)元素分布图; (d)为(c)图的局部放大图^[29]

Fig. 12 Microstructural morphology of alumina-mullite fibres doped with 1% La_2O_3 : (a) TEM image and selected area electron diffraction (SAED) of a local region; (b) HAADF-STEM image of the transition-phase alumina; (c) Elemental distribution map; (d) Close-up of region (c)^[29]

对于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纤维, 在烧结过程中发生了从非晶态 Al_2O_3 和 ZrO_2 混合物到晶态 Al_2O_3 和 ZrO_2 的相变: 非晶态 Al_2O_3 在约 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 先形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 再转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 非晶态 ZrO_2 则直接转化为 t-ZrO_2 。此外, Liu 等^[94]在 DSC 曲线中 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 处观察到单一放热峰, 发现 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纤维中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 t-ZrO_2 同时形成。与纯 Al_2O_3 纤维相比, ZrO_2 的加入使 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纤维中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变温度从 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3.3 三组元氧化铝纤维的相变行为 B_2O_3 能够显著降低莫来石纤维的形成温度, 是减小晶粒尺寸、提高柔韧性、降低密度最有效的添加剂^[22, 95-96]。在莫来石纤维中添加 B_2O_3 后, 早期 Al_2O_3 和 B_2O_3 之间相互反应, 形成了不稳定的硼酸铝相($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$)。当 B_2O_3 含量较低时, 莫来石成为主导相; 当 B_2O_3 含量大于一定程度时, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 成为主要或唯一的晶相^[46, 97]。 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 的形成温度约为 $885\text{ }^\circ\text{C}$, 略低于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成温度($920\text{ }^\circ\text{C}$), 远低于纯商业莫来石纤维中的莫来石形成温度($1250\text{ }^\circ\text{C}$)^[98]。 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 会分解成为 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 和 B_2O_3 , 而 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 进一步分解为 Al_2O_3 和 B_2O_3 , 这些硼酸铝相为莫来石的形核和长大提供了外延衬底, 大大降低莫来石的形成温度^[99]。Song 等^[97]对以胶体二氧化硅和正硅酸乙酯为硅源制备的 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 纳米纤维的非等温结晶动力学进行了比较研究。与胶体二氧化硅相比, 由于 Al 和 Si 同时水解, 正硅酸乙酯制备的 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 纳米纤维具有更高的元素均匀性。均匀分布的无定形 SiO_2 对 Al_2O_3 和 B_2O_3 反应的阻碍作用更强, 它们的结晶度更低, 平均晶粒尺寸更小, 结晶温度更高, 活化能 E_a 更高。胶体二氧化硅和正硅酸乙酯制备的 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 E_a 分别为 $(607\pm 17)\text{kJ/mol}$ 和 $(662\pm 24)\text{kJ/mol}$ 。

2.4 氧化铝纤维的致密化行为

相变过程产生了稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相, 但此时材料内部仍存在大量孔隙, 机械强度差。为获得高性能的致密氧化铝纤维, 必须通过高温加热来促进物质迁移, 填充孔隙。此过程即为致密化。

致密性是决定氧化铝纤维热稳定性的关键因素。然而, 单相氧化铝纤维在由过渡相向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变过程中, 受限于其低成核率与高晶粒粗化速率, 易形成蠕虫状结构。因此, 抑制此类结构形成是获得致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维的重要途径^[100]。研究表明, 在前驱体纤维中引入纳米晶种可有效抑制蠕虫状结构形成, 其机制在于提高 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成核密

度^[101]。例如, 添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 作为晶种, 可诱导 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在较低温度下发生异质形核^[102-105]。3M 公司最具代表性的 Nextel™ 610 纤维即通过引入 0.65% 的 Fe_2O_3 成功制备, 其晶粒细小(约 100 nm)、尺寸均匀且致密度高。Cheng 等^[106]通过控制烧结温度与时间来优化氧化铝纤维组织结构及性能, 并基于科伯(Coble)几何模型揭示其致密化机制: $1200\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结纤维的致密化以晶界扩散机制主导, 而 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结纤维则以晶格扩散机制为主。

氧化铝-莫来石双相纤维的致密化与其晶化路径密切相关。单相溶胶体系制备的纤维在高温处理时易发生晶粒异常长大, 导致致密化困难^[89]。相较之下, 双相溶胶体系制备的纤维, 通过提高莫来石成核阈值, 有效抑制了晶粒的过度生长, 从而获得更致密结构^[107-108]。此外, 双相体系在相变过程中形成的富硅黏性相, 进一步促进了纤维致密化过程。

2.5 氧化铝纤维的晶粒长大

致密化过程并非孤立进行。在高温下, 为了降低整个系统的晶界能, 晶界会发生迁移, 小晶粒被大晶粒吞并, 从而导致晶粒长大。致密化与晶粒长大是一对相互竞争、同时发生的过程^[109]。因此, 理解并平衡二者之间的关系是烧结工艺的核心。

二者均依赖于热激活扩散机制, 但驱动力和路径不同^[110]。致密化的驱动力是体系总表面能的降低, 通过物质迁移来填充孔隙, 使材料变得致密, 从而提高强度; 晶粒长大的驱动力则是体系总晶界能的降低, 遵循奥代(Ostwald)熟化理论, 通过大晶粒吞并小晶粒来减少总界面能。对于纳米晶材料, 烧结驱动力比微米级及以上晶粒材料大得多, 导致晶粒快速长大。孔隙被包裹在晶粒内部或残留在晶界上, 易形成封闭、难以消除的孔洞。因此, 制备高性能氧化铝纤维的难点在于抑制晶粒长大的同时实现全致密。近年来, 不少学者通过引入新型烧结助剂、改善烧结技术等来调控微观组织结构。Li 等^[44]通过新型两步烧结法和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种添加协同方式, 采用溶胶-凝胶法制备了连续的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维。添加 1.5% 的超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种可以使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在低至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下异质形核, 并且形核点的数量足够多, 以消除过渡相向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发展过程中的蠕虫状组织。此外, 改进的两步烧结法可使纤维晶粒尺寸进一步细化至 100 nm , 并获得接近全致密的氧化铝纤维。Chen 等^[111]向氧化铝纤维中引入多种

稀土氧化物 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_3$ ，发现稀土元素在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界处偏聚，阻碍了纤维的致密化，抑制了氧化铝晶粒的生长，提高了纤维的热稳定性。

氧化铝纤维优异的力学性能与其细晶结构息息相关。晶粒尺寸增大通常导致其力学性能显著劣化^[112–113]。虽然提高烧结温度或延长保温时间可促进纤维致密化，但也会引发晶粒显著粗化。因此协调优化纤维烧结制度对制备致密微晶结构氧化铝纤维至关重要。Ma 等^[94]以铝粉和醋酸锆为原料制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 连续纤维，系统研究了烧结制度对纤维组织结构和性能的影响。研究发现，相较于单步烧结，两步烧结法制备的纤维晶粒更细小，因此呈现更优的拉伸性能：其 Al_2O_3 与 ZrO_2 晶粒的平均尺寸分别为 153 nm 和 62 nm，韦布(Weibull)强度达到 2.2 GPa(峰值 2.6 GPa)，较单步烧结制度提升约 30%。此外，引入第二相颗粒可有效抑制氧化铝晶粒生长，Wu 等^[114]研究了添加 MgO 对溶胶-

凝胶制备的氧化铝纤维微观结构演变和性能的影响。MgO 的添加抑制了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成，添加 2%MgO 可实现晶粒细化，晶粒尺寸由 227 nm 降至 162 nm，Weibull 强度提升 66%，达 2.03 GPa。

在模拟计算方面，Shi 等^[115]基于相场模拟耦合材料热力学数据，系统研究了氧化铝/莫来石纤维中氧化铝纳米晶的生长过程，发现多晶氧化铝晶粒生长经历 2 个阶段：极早期的快速生长及随后的粗化，如图 13 所示。此外，石杰等^[116]通过在氧化铝多晶晶粒生长的相场模型中引入溶质拖拽效应，发现该效应强度与晶内溶质浓度及溶质原子在晶界上的平衡偏聚比 k^{gb} 密切相关。张鲁等^[117]运用相场法对溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的高温烧结中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的生长进行仿真模拟，计算发现， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始晶粒尺寸越小，烧结时晶粒长大速度越快；与初始晶粒尺寸分布范围大的晶粒相比，尺寸均匀的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒生长更慢，有利于提高纤维的热稳定性。

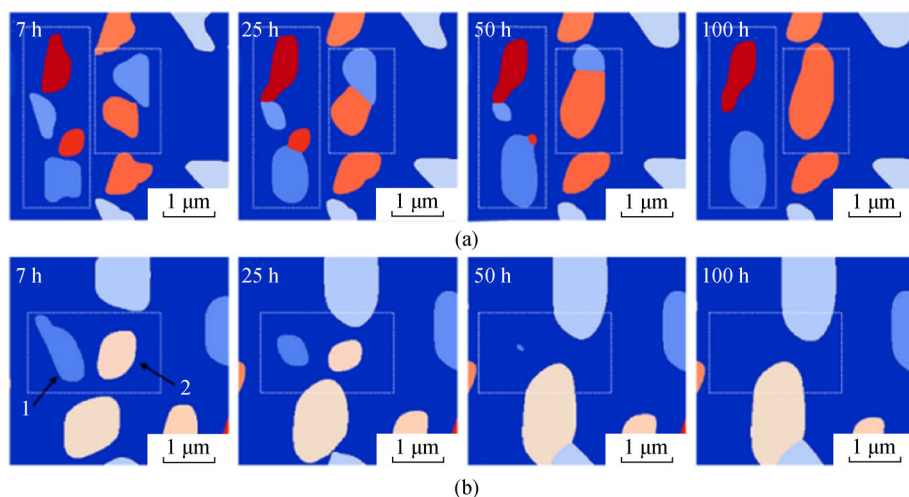


图 13 1500 °C 氧化铝-莫来石纤维晶粒粗化机制：(a) 晶粒吞并过程；(b) 晶粒溶解-析出过程^[116]

Fig. 13 Mechanism of grain coarsening in alumina-mullite fibres at 1500 °C: (a) Grain ingestion process; (b) Grain dissolution-precipitation process^[116]

3 氧化铝纤维高温服役行为及组织结构演变

氧化铝纤维具备优异的力学性能与高温稳定性，是该材料及其增强复合材料适用于复杂环境的重要保障^[118–120]。

3.1 氧化铝纤维的高温力学性能

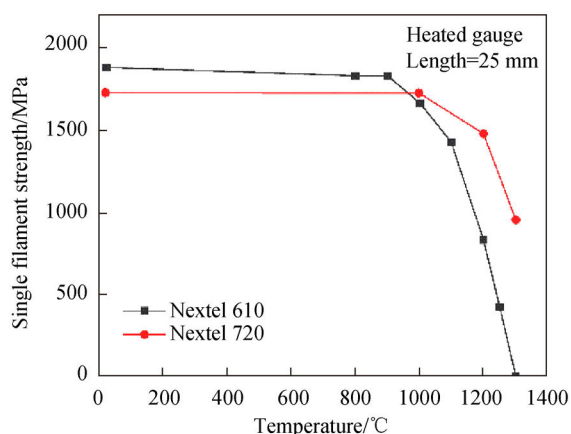
氧化铝连续纤维在室温下表现出优异的准静力学性能(见表 1)，多数纤维的室温拉伸强度可达 1.5 GPa，部分甚至超过 2.0 GPa。同时，氧化铝纤维在高温环境下仍具备较高的强度保持率，能够在 1000~1200 °C 条件下承受一定负载。图 14 展示了

Nextel™ 610 与 720 纤维单丝强度随温度的演变，可见 610 纤维在 1200 °C 时的拉伸强度仍有 800 MPa^[121]。相较于 610 纤维，720 纤维虽室温拉伸强度较低，但在高温下展现出更高的拉伸强度。Almeida 等^[122]对 Nextel™ 720 和 CeraFib 75 纤维在 900~1400 °C 范围内进行退火处理，发现随温度升高，Nextel™ 720 纤维的单丝拉伸强度从 1640 MPa 降至 197 MPa，CeraFib 75 纤维则从 1398 MPa 降至 303 MPa。纤维高温力学性能衰减的主要机制包括晶粒粗化及高温暴露导致的表面缺陷增加。Wu 等^[27]研究了 1100~1400 °C 退火处理对新型 Morlion 735 纤维组织结构与拉伸性能的影响，发现在低于 1200 °C 处理

表 1 部分氧化铝纤维热处理后的室温力学性能以及高温下的力学性能

Table 1 Mechanical properties of partially oxidised aluminium fibres at room temperature and under high-temperature conditions following heat treatment

Fiber	Mass fraction (chemical composition)/%	Phase composition	Heat treatment time/h	Tensile strength/GPa				References
				Room temperature	1100 °C	1200 °C	1300 °C	
FP	99.9%Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃		1.55	0.65	0.55	0.20	[20]
Almax	99.9%Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃		1.80	0.35	0.20		[20]
Nextel 610	99%Al ₂ O ₃ 0.3–0.67%Fe ₂ O ₃ 0.30–0.35%SiO ₂	α -Al ₂ O ₃		3.10	3.00	2.97	1.95	[21]
Nextel 312	62%Al ₂ O ₃ 24%SiO ₂ 14%B ₂ O ₃	Mullite +amorphous phase		1.63	0.57			[32]
Nextel 440	70%Al ₂ O ₃ 28%SiO ₂ 2%B ₂ O ₃	Amorphous phase + γ -Al ₂ O ₃		1.84	1.60	1.21	0.46	[18]
Nextel 550	73%Al ₂ O ₃ 27%SiO ₂	γ/δ -Al ₂ O ₃ + amorphous phase	2	2.07	1.44	1.60	1.05	[25]
SIC 550	72%Al ₂ O ₃ 28%SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous phase	1	1.71		1.48	1.23	[26]
Morlion 735	73%Al ₂ O ₃ 27%SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous phase	4	1.97	1.47	1.14	0.52	[27]
SLF72	72%Al ₂ O ₃ 28%SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous phase	4	1.79	1.55	1.17	0.95	[123]
ALF 2220S	72%Al ₂ O ₃ 28%SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous phase	4	1.8	1.49	1.03	0.79	[124]
Nextel 720	85%Al ₂ O ₃ 15%SiO ₂	55% Mullite +45% α -Al ₂ O ₃		2.1	1.83	2.08	1.93	[18]
CeraFib 75	72%Al ₂ O ₃ 28%SiO ₂	96.5% Mullite +0.5% α -Al ₂ O ₃ + 3% γ -Al ₂ O ₃		1.42	0.94	0.67		[122]
PRD 166	80%Al ₂ O ₃ 20%ZrO ₂	α -Al ₂ O ₃ + t-ZrO ₂		1.46	0.95	0.80	0.20	[20, 136]
Nextel 650	89%Al ₂ O ₃ 10%ZrO ₂ 1%Y ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ + t-ZrO ₂		2.50	1.30	0.75	0.20	[30]

图 14 NextelTM 610 和 NextelTM 720 的高温拉伸强度^[121]Fig. 14 High-temperature tensile strength of NextelTM 610 and NextelTM 720^[121]

4 h 后, 纤维强度保持率高于 57.88%; 而当温度超过 1200 °C 时, 强度急剧下降, 1400 °C 时保持率仅

为 23.97%。纤维性能的衰退主要归因于非晶态 SiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 向莫来石相转变所引发的内部缺陷增加^[123–127]。Wu^[128]等通过控制硅源的组成, 实现对莫来石晶粒的细化, 成功制备了具有高热稳定性的细晶氧化铝–莫来石双相纤维。氧化铝–莫来石双相纤维由片状 α -Al₂O₃ 和马赛克状莫来石晶粒组成, 双相晶粒尺寸小于 500 nm。双相纤维的 Weibull 强度可达 1.70 GPa。即使在 1100 °C 热暴露 50 h 和 1200 °C 热暴露 5 h, 强度保持率也超过 85%。

Armani 等^[129]研究了 NextelTM 720 纤维丝束在 1100 °C 和 1200 °C 的空气与水蒸气环境中的蠕变行为, 结果表明, 水蒸气的存在可显著降低纤维的蠕变性能。在 1100 °C 时, 水蒸气环境中的累积蠕变应变为空气中的 3 倍; 在 1200 °C 时, 前者为后者的 6~7 倍。

3.2 氧化铝纤维高温组织演变机制

高温条件下氧化铝纤维的微观组织演变对其力学性能具有决定性影响。Schmucker 等^[130]研究了 Nextel™ 610、650 和 720 3 种连续氧化铝纤维在热老化后的力学性能与微观结构演变。由图 15 可见，Nextel™ 610 纤维经历 1300 °C 和 1400 °C 热处理 1 h 后呈现显著的晶粒异常长大现象，而 Nextel™ 650

和 720 纤维的晶粒生长缓慢。纤维晶粒行为可通过晶粒生长指数 n 进行量化，其等温生长动力学可表示为：

$$d^n - d_0^n = k(T) \times t \quad (1)$$

式中： d 为晶粒尺寸； d_0 为初始晶粒尺寸； k 为反应常数； t 为热老化时间； n 为生长指数。 n 值越大，晶粒的生长速率越低。

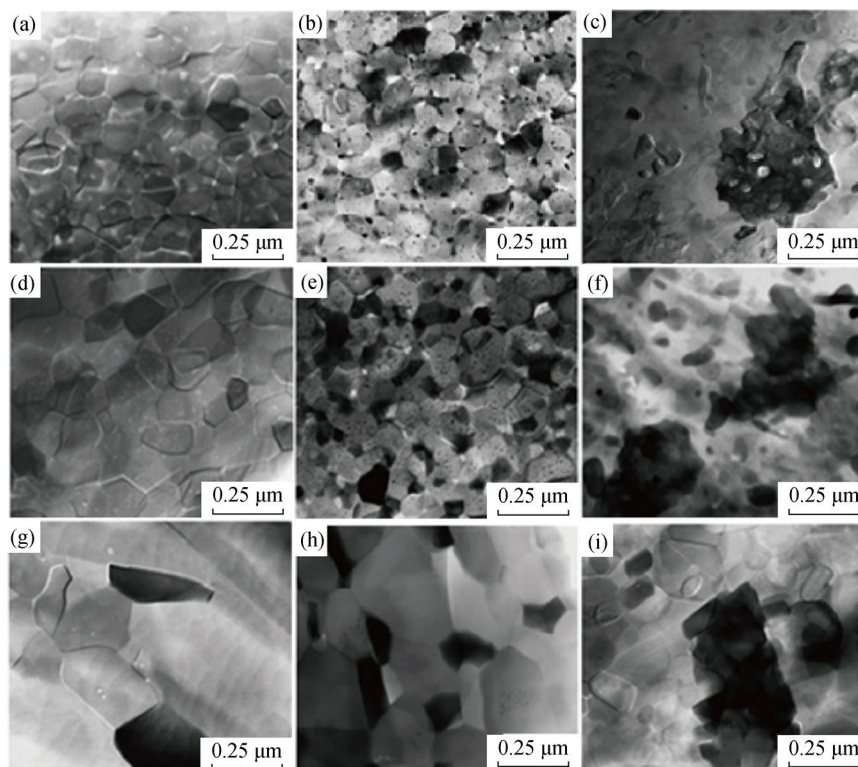


图 15 Nextel™ 610、650 和 720 微观结构：(a)室温 Nextel™ 610；(b)室温 Nextel™ 650；(c)室温 Nextel™ 720；(d)1300 °C Nextel™ 610；(e)1300 °C Nextel™ 650；(f)1300 °C Nextel™ 720；(g)1400 °C Nextel™ 610；(h)1400 °C Nextel™ 650；(i)1400 °C Nextel™ 720^[130]

Fig. 15 Microstructures of Nextel™ 610, 650 and 720: (a) Nextel™ 610 at room temperature; (b) Nextel™ 650 at room temperature; (c) Nextel™ 720 at room temperature; (d)1300 °C Nextel™ 610; (e)1300 °C Nextel™ 650; (f)1300 °C Nextel™ 720; (g)1400 °C Nextel™ 610; (h)1400 °C Nextel™ 650; (i)1400 °C Nextel™ 720^[130]

在 Nextel™ 610、650 和 720 3 种纤维中，610 纤维的 α -Al₂O₃ 晶粒生长指数为 4，生长最为迅速；而 Nextel™ 650 和 720 纤维的晶粒生长指数均为 7，这种差异主要源于后两者中第二相的存在，有效抑制了 α -Al₂O₃ 晶界移动，从而延缓了晶粒生长^[130]。Hay 等^[131]对 Nextel 610 纤维在 1100、1200 °C 和 1300 °C 空气中分别热处理 1、10 h 和 100 h 后的微观结构进行研究，观察到板状 α -Al₂O₃ 晶粒沿纤维轴向异常长大现象。该现象被认为与晶间 Si 元素的贫化相关^[132–133]。此外，随着晶粒尺寸增大，晶粒短轴倾向于垂直于纤维轴向，而长轴则更倾向于平行于纤维轴向，该取向趋势在高温长时间处理后尤为显著^[134]。

尽管普遍认为获得细小均匀且致密的组织是优化纤维性能的关键，但对于最佳晶粒尺寸范围并未达成共识，这本质上是室温力学性能与高温稳定性之间的权衡。纳米尺度的 α -Al₂O₃ 晶粒(约 100 nm)可以通过 Hall-Petch 细晶强化理论赋予纤维优异的室温拉伸强度和韧性。然而，这些细晶组织在高温(>1100 °C)条件下却面临严峻挑战：大量的晶界为蠕变过程中的晶界滑移和扩散蠕变提供了快速通道，导致力学性能急剧衰退；反之，粗大的晶粒虽不利于室温强度，却能有效抑制高温下的晶界运动，赋予纤维优异的高温抗蠕变性。因此，最佳晶粒尺寸的选择强烈依赖于纤维的目标服役环境。对于短期高温应用或常温应用，细晶或许是优选；而对于航

空航天发动机中要求长时间超高温服役的部件, 一个相对粗化但结构稳定的晶粒形态可能更为理想。

第二相的引入是调控氧化铝纤维组织性能的常用方法, 但在现有研究中仍然存在一些争议。在 Nextel™ 610 纤维中, 少量 SiO₂ 的添加能钉扎晶界、有效抑制晶粒的长大, 而高温下 Si 贫化则造成 α-Al₂O₃ 晶粒沿轴向异常长大。在富含水蒸气的高温环境下, 莫来石分解成 Si(OH)₄, 导致纤维表面退化。这也严重限制了 Nextel™ 720 纤维在一些极端环境中的应用。对于 Nextel™ 312 和 Nextel™ 440 纤维, 添加大量的 B₂O₃ 虽显著降低了烧结温度, 但 B₂O₃ 在高温下(约 1100 °C)易挥发, 导致高温性能不稳定。此外, 稀土氧化物(如 La₂O₃、Y₂O₃ 等)的添加也是当下学者研究的热点^[135]。稀土氧化物能够有力地钉扎晶界, 阻碍晶界扩散, 在高温稳定性方面展现出广阔的研究前景。然而, 其价格昂贵, 且对于稀土氧化物的最佳添加量、分布均匀性等仍需深入探索。

外加应力和温度对材料蠕变性能的影响一般通

过幂律方程来描述:

$$\dot{\varepsilon} = A_0 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: $\dot{\varepsilon}$ 为稳态蠕变速率; A_0 为常数; σ 为外加应力; n 为应力指数; Q 为激活能; R 为普适气体常数; T 为绝对温度。研究表明, 在 1200 °C 条件下, CeraFib 75 的应力指数为 2.8, 其蠕变受晶界滑移控制, 晶界处连续玻璃相的存在将提供快速的扩散路径, 从而通过晶界扩散促进蠕变变形^[137]。Nextel™ 720 的应力指数为 3.9, 其蠕变由界面反应或位错蠕变主导。Armani 等^[129]则认为 Nextel™ 720 的蠕变机制随应力水平变化, 在低应力(<300 MPa)下, $n \approx 3$, 可关联至扩散控制的幂律蠕变, 界面控制的晶界滑动^[138]; 在高应力(>300 MPa)下, $n \approx 5$, 对应位错蠕变或孔洞生长, 不受晶界扩散速率限制。此外, Nextel™ 720 纤维中的莫来石相在高温水蒸气中发生分解, 形成厚度约 2.2 μm 的多孔氧化铝层(见图 16)。莫来石在水蒸气环境中的分解反应如下:

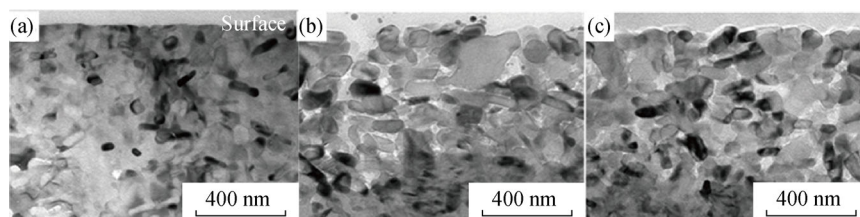
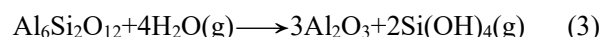


图 16 Nextel™ 720 中的莫来石在水蒸气中分解为氧化铝: (a)纤维在空气中 1200 °C 测试 60 h 未发生分解; (b)纤维在 1200 °C 水蒸气中测试 19.4 h, 纤维表面形成 600~700 nm 的多孔氧化铝; (c)纤维在 1100 °C 水蒸气中测试 63 h, 纤维表面形成 600~700 nm 的多孔氧化铝^[129]

Fig. 16 Decomposition of mullite in Nextel™ 720 into alumina under steam: (a) Fibres tested at 1200 °C in air for 60 h showed no decomposition; (b) Fibre tested for 19.4 h at 1200 °C in water vapour, forming 600–700 nm porous alumina on the fibre surface; (c) Fibre tested for 63 h at 1100 °C in water vapour, forming 600–700 nm porous alumina on the fibre surface^[129]

水蒸气环境下, H₂O 在莫来石表面解离, 产生的 H⁺具有极高的迁移率, H⁺扩散到莫来石中形成羟基, 原有的强共价键 Al—O、Si—O 被替换或干扰, 形成了相对较弱的氢键。这个过程弱化了莫来石的晶体结构。在此基础上, 界面处的硅优先选择以气态 Si(OH)₄ 形式挥发, 最终导致莫来石分解^[139]。

4 结论

本文系统综述了溶胶-凝胶法制备高性能氧化铝连续纤维的研究进展。分析表明, 微观结构(如晶粒尺寸、相组成及晶界特征等)的精确调控, 可有效影响纤维的力学性能及其在高温环境下的服役行为。然而, 当前在氧化铝纤维机理研究、工艺精准

控制以及极端环境适应性等方面仍面临显著挑战。因此, 未来应重点关注以下 4 个研究方向:

1) 从经验试错向理论设计转变, 发展多尺度模拟技术以指导纤维制备全流程工艺优化。目前实验室制备工艺主要依赖于试错法, 成本高且周期长。未来可借助计算模拟方法揭示其底层机制, 实现纤维结构设计的理论指导: 从原子尺度, 采用第一性原理计算和分子动力学模拟, 揭示稀土氧化物等烧结助剂在晶界处的偏聚行为; 模拟 α-Al₂O₃ 相变的原子重排过程, 阐明铁溶胶添加对 α-Al₂O₃ 异质成核机制等。从介观尺度, 利用相场法等方法, 动态模拟致密化与晶粒长大的竞争过程、第二相对晶界的钉扎效应, 以及缺陷的演化。从宏观尺度, 模拟纤维在复合材料中的服役失效模型, 研究预测的微

观结构与力学性能的关系。

2) 从静态切片观察向动态原位表征拓展, 发展先进原位表征技术以直接揭示纤维微观结构的演变机理。目前对微观结构演变的认知主要基于不同处理阶段样品的静态观察, 难以实现直接验证, 多停留于推测层面。未来应着力开发适用于氧化铝纤维制备与服役过程的原位实验技术, 实现微观演化过程的实时捕捉。

3) 从实验室样品到工业化产品, 攻克纤维产业化生产中的连续性、稳定性与成本瓶颈。实验室性能优异的纤维与可大规模、低成本、稳定生产的商品之间存在巨大差异。未来研究填补工程化空白: 开发前驱体溶胶的在线监测与反馈系统, 保证溶胶黏度和可纺性; 发展温度、张力智能控制系统, 减少纤维弯曲损伤, 收集温度波动、张力变化对纤维性能影响的实时数据; 探索低成本铝源替代配方, 优化烧结工艺减少能耗。

4) 面向下一代装备发展需求, 探索纤维在超高温长时服役条件下的性能极限并开发新型强化策略。随着超音速飞行器、新一代航空发动机等对热端部件提出的更高温使用要求, 亟须探索提升纤维性能的创新途径: 系统研究纤维在水蒸气、空气等高温环境中蠕变机制的转变规律、晶界演化行为及其性能退化机理。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] LI L, LIU X L, WANG G, et al. Research progress of ultrafine alumina fiber prepared by Sol-gel method: A review[J]. Chem Eng J, 2021, 421: 127744.
- [3] CLAUSS B, SCHAWALLER D. Modern aspects of ceramic fiber development[C]//Advances in Science and Technology, "Advanced Inorganic Fibrous Composites V. Trans Tech Publications Ltd, 2006:50: 1–8.
- [4] ZOK F W. Developments in oxide fiber composites[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(11): 3309–3324.
- [5] SCHOLZ H, VETTER J, HERBORN R, et al. Oxide ceramic fibers via dry spinning process: From lab to fab[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2020, 17(4): 1636–1645.
- [6] NAM M S, KIM J I, SHIN J, et al. Fabrication and high-temperature performance evaluation of light-weight insulation materials and coatings for reusable thermal protection systems[J]. J Powder Mater, 2024, 31(6): 521–529.
- [7] RUESCHHOFF L M, BALDWIN L A, HARDIN J O, et al. Future directions in ceramic additive manufacturing: Fiber reinforcements and artificial intelligence[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(3): 1505–1522.
- [8] ZIVIC F, BUSARAC N, MILENKOVIC S, et al. General overview and applications of ceramic matrix composites (CMCs)[M]//Encyclopedia of Materials: Composites. Amsterdam: Elsevier, 2021: 3–19.
- [9] RUILAN D, ZHIHANG P, YANG X, et al. Research progress in composition and preparation process of alumina fiber reinforced alumina ceramic matrix composites [J]. J Mater Eng, 2023, 51(10): 27–41.
- [10] WILSON D M. Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres[J]. J Mater Sci, 1997, 32(10): 2535–2542.
- [11] LIU L Q, WANG J, MA Y Z, et al. Preparation of continuous alumina fiber with nano grains by the addition of iron Sol[J]. Materials, 2020, 13(23): 5442.
- [12] WU C Z, ZHAN L J, LIU H T, et al. The oriented growth behavior of α -Al₂O₃ grains in alumina-mullite biphasic fibers[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(1): 319–327.
- [13] 焦秀玲, 陈代荣. 氧化铝基陶瓷连续纤维研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 2738–2754.
JIAO Xiuling, CHEN Dairong. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(8): 2738–2754.
- [14] 刘青桐, 梁艳媛, 邱海鹏, 等. 连续氧化铝纤维及其复合材料的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(5): 385–407.
LIU Qingtong, LIANG Yanyuan, QIU Haipeng, et al. Adv Ceram, 2024, 45(5): 385–407.
- [15] CIVIDANES L S, CAMPOS T M B, RODRIGUES L A, et al. Review of mullite synthesis routes by Sol-gel method[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2010, 55(1): 111–125.
- [16] BRINKER C J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing [M]. Academic Press, 1990.
- [17] ZHAN L J, ZHANG F Q, LIU Q, et al. Effect of silica Sol on phase transition of alumina-mullite fibers[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(15): 7023–7032.
- [18] 刘海韬, 姜如, 孙逊, 等. 连续氧化铝纤维增韧陶瓷基复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2022.
- [19] DHINGRA A K. Alumina fibre FP[J]. Phil Trans R Soc Lond A, 1980, 294(1411): 411–417.
- [20] 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.
- [21] WILSON D M, VISSER L R. High performance oxide fibers for metal and ceramic composites[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2001, 32(8): 1143–1153.
- [22] BUNSELL A R, BERGER M H. Fine diameter ceramic fibres[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(13): 2249–2260.
- [23] TUSHTEV K, SAINT MARTIN ALMEIDA R. 5.5 oxide/oxide CMCs-porous matrix composite systems; composites with interface coatings[M]//Comprehensive Composite Materials II. Amsterdam: Elsevier, 2018: 130–157.
- [24] Ceramic matrix composites materials, modeling and technology [M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2015.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] WU Y D, SUN X, LIU H T, et al. Effect of high temperature annealing on microstructure and mechanical properties of Morlion735 alumina fiber[J]. J Mater Res Technol, 2024, 30: 5677–5684.
- [28] JIA Y N, CAO X, JIAO X L, et al. Preparation of alumina ceramic continuous fibers with inorganic acidic aluminum Sol as precursor[J]. J Inorg Mater, 2023, 38(11): 1257.
- [29] WU C Z, ZHAN L J, LIU Q, et al. Grain boundary segregation for enhancing the thermal stability of alumina-mullite diphasic fibers by La₂O₃ addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(15): 7012–7022.
- [30] 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.
- [31] WILLSON D M, VISSER. Nextel™ 650 ceramic oxide fiber: new alumina-based fiber for high temperature composite reinforcement [J]. Ceram Eng Sci Proceed, 2000, 21(4): 364–373.
- [32] JOHNSON D D. Nextel 312 ceramic fiber from 3M[J]. J Coat Fabr, 1981, 10(4): 282–296.
- [33] 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.
- [34] 王志菁, 晏蜚, 刘佳, 等. 氧化铝纤维的制备与结构调控研究进展[J]. 材料导报, 2025, 39(增刊 1): 739–745.
- WANG Zhijing, YAN Fei, LIU Jia, et al. Mater Rep, 2025, 39(Suppl 1): 739–745.
- [35] 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.
- [36] 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. Basic study on preparation of continuous alumina fiber by Sol-gel method[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [37] 武旺旺, 徐雷, 张昭环, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝长丝的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2024, 47(5): 76–81.
- WU Wangwang, XU Lei, ZHANG Zhaohuan, et al. China Synth Fiber Ind, 2024, 47(5): 76–81.
- [38] ALVES A K, BERUTTI F A, BERGMANN C P. The effects of pH on the preparation of alumina by Sol-gel process[J]. Part Sci Technol, 2005, 23(4): 351–360.
- [39] LUO T, MA Y Z, YAO S W, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on Sol-gel conversion process of aluminum carboxylate system[J]. Materials, 2022, 15(7): 2704.
- [40] LI C L, LIU W S, WANG J, et al. A density functional theory study on the structure formation of Al(III) carboxylate complexes in aqueous aluminum sols[J]. Int J Quantum Chem, 2021, 121(2): e26430.
- [41] LI C L, LIU W S, LUO T, et al. Effect of formic-acid-to-acetic-acid ratio on the structure and spinnability of aqueous aluminium Sol of alumina fibre[J]. Ceram Int, 2021, 47(18): 26034–26041.
- [42] SONG X L, XU J X, SONG Y, et al. Electrospun boron-containing mullite micro/nanofibers derived from monophasic Sol: Effects of Sol concentration on morphology and microstructure[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2023, 105(3): 848–856.
- [43] LI X D, XU H N, WANG Q, et al. Control of continuous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fibers by self-seeding and $\text{SiO}_2\text{-Sol}$ doping[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 12053–12059.
- [44] LI X D, SU X H, XIAO H R, et al. Continuous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fibers grown by seeding with *in situ* suspension[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 15638–15645.
- [45] SONG X L, LIU W S, XU S H, et al. Microstructure and elastic modulus of electrospun $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ composite nanofibers with mullite-type structure prepared at elevated temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(1): 201–210.
- [46] WANG J, LI C L, LIU W S, et al. Improvement in crystallization and tensile strength of $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ceramic fibers by Fe^{3+} addition[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24288–24293.
- [47] CHANDRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Sol-gel processing of alumina fibres[J]. J Mater Process Technol, 2006, 173(3): 275–280.
- [48] SONG X L, ZHANG K C, SONG Y, et al. Morphology, microstructure and mechanical properties of electrospun alumina nanofibers prepared using different polymer templates: A comparative study[J]. J Alloys Compd, 2020, 829: 154502.
- [49] 包佩, 陈丰, 刘成宝, 等. 静电纺丝法制备氧化铝纤维及其应用的研究进展[J]. 机械工程材料, 2024, 48(9): 1–9.
- BAO Pei, CHEN Feng, LIU Chengbao, et al. Mater Mech Eng, 2024, 48(9): 1–9.
- [50] 曹成先, 刘义, 王亮, 等. 溶胶凝胶法制备氧化铝纤维的研究进展[J]. 上海纺织科技, 2025, 53(9): 1–4.
- CAO Chengxian, LIU Yi, WANG Liang, et al. Shanghai Text Sci Technol, 2025, 53(9): 1–4.
- [51] SONG K C, WOO K J, KANG Y. Preparation of alumina fibers from aluminum salts by the Sol-gel method[J]. Korean J Chem Eng, 1999, 16(1): 75–81.
- [52] MANEERATANA V. Alkoxide-based precursors for direct electrospinning of alumina fibers[D]. Gainesville, FL, USA: University of Florida, 2007.
- [53] GAO Y R, CHENG M, LIU Q, et al. Thermal decomposition of aluminum carboxylates based precursor for alumina fibers[J]. Mater Res Express, 2019, 6(11): 115109.
- [54] 刘强. 氧化铝-莫来石前驱体纤维的溶胶设计及预烧结机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- LIU Qiang. Sol design and pre-sintering mechanism of alumina-mullite precursor fiber[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [55] JIANG J, NI N, HAO W, et al. Effects of sintering atmosphere on the densification and microstructure of yttrium aluminum garnet fibers prepared by Sol-gel process[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(16): 5332–5337.
- [56] LI C S, ZHANG Y J, GONG H Y, et al. Preparation, microstructure and properties of yttrium aluminum garnet fibers prepared by Sol-gel method[J]. Mater Chem Phys, 2009, 113(1): 31–35.
- [57] BERAN A, VOLL D, SCHNEIDER H. Dehydration and structural development of mullite precursors: An FTIR spectroscopic study[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(14): 2479–2485.
- [58] LIU Q, WANG J, ZHAN L J, et al. Removal of hydroxyl groups and its influence on the microstructures evolution of alumina-mullite fibers fabricated by Sol-gel process[J]. Ceram Int, 2023, 49(11): 18397–18411.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] LIANG C, LIU W S, LIU Q, et al. The formation of core-sheath structure and its effects on thermal decomposition and crystallization of alumina fibers[J]. Ceram Int, 2021, 47(4): 5145–5155.
- [62] 程铭. 连续氧化铝纤维高温烧结的相变行为及致密化机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- CHENG Ming. Study on phase transformation behavior and densification mechanism of continuous alumina fiber sintered at high temperature[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [63] 马运柱, 罗涛, 刘文胜, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的组织结构与晶化动力学[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(3): 342–348.
- MA Yunzhu, LUO Tao, LIU Wensheng, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2017, 22(3): 342–348.
- [64] MACÊDO M I F, BERTRAN C A, OSAWA C C. Kinetics of the $\gamma\rightarrow\alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction[J]. J Mater Sci, 2007, 42(8): 2830–2836.
- [65] 吴宇峰, 张铁军, 张家萌, 等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变机理及制备工艺研究进展[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(1): 199–208.
- WU Yufeng, ZHANG Tiejun, ZHANG Jiameng, et al. J Synth Cryst, 2021, 50(1): 199–208.
- [66] CHANG P L, YEN F S, CHENG K C, et al. Examinations on the critical and primary crystallite sizes during $\theta\rightarrow\alpha$ -phase transformation of ultrafine alumina powders[J]. Nano Lett, 2001, 1(5): 253–261.
- [67] YEN F S, WEN H L, HSU Y T. Crystallite size growth and the derived

- dilatometric effect during θ - to α -phase transformation of nano-sized alumina powders[J]. *J Cryst Growth*, 2001, 233(4): 761–773.
- [68] 刘海清, 杨晓峰, 陈志萍, 等. 制备方法对氧化铝相变路径及粉体形貌的影响[J]. *中国陶瓷*, 2022, 58(2): 20–25.
LIU Haiqing, YANG Xiaofeng, CHEN Zhiping, et al. *China Ceram*, 2022, 58(2): 20–25.
- [69] LUCUTA P G, HALLIDAY J D, CHRISTIAN B. Phase evolution in Al_2O_3 fibre prepared from an oxychloride precursor[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(22): 6053–6061.
- [70] 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.
- [71] LIU Q, WANG J, LIU W S, et al. Effects of SiO_2 addition on phase transition and microstructure evolution of alumina fibers prepared using the Sol–gel method[J]. *Trans Indian Ceram Soc*, 2022, 81(2): 68–75.
- [72] XU L L, SONG H L, CHOU L J. Facile synthesis of nano-crystalline α -alumina at low temperature *via* an absolute ethanol Sol–gel strategy[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 132(2–3): 1071–1076.
- [73] TAN H B, MA X L, FU M X. Preparation of continuous alumina gel fibres by aqueous Sol–gel process[J]. *Bull Mater Sci*, 2013, 36(1): 153–156.
- [74] WEN H L, CHEN Y Y, YEN F S, et al. Size characterization of θ - and α - Al_2O_3 crystallites during phase transformation[J]. *Nanostruct Mater*, 1999, 11(1): 89–101.
- [75] VENKATESH R, RAMANAN S R, TECK L C, et al. The use of additives to optimise the properties of Sol–gel spun alumina fibres[J]. *Mater Technol*, 2001, 16(2): 103–109.
- [76] CHENG M, LIU W S, YAO S W, et al. Comparing the phase transformation of continuous alumina fiber and xerogels derived from the same precursor[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2021, 99(1): 169–177.
- [77] 彭劲恒, 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 Shaozheng, YAO Shuwei, WANG Juan, et al. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2022, 27(5): 542–549.
- [78] OKADA K, HATTORI A, KAMESHIMA Y, et al. Effect of monovalent cation additives on the γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 phase transition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(5): 1233–1236.
- [79] MCARDLE J L, MESSING G L, TIETZ L A, et al. Solid-phase epitaxy of boehmite-derived α -alumina on hematite seed crystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(5): 864–867.
- [80] MCARDLE J L, MESSING G L. Transformation, microstructure development, and densification in α - Fe_2O_3 -seeded boehmite-derived alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(1): 214–222.
- [81] SUN J Z, STIRNER T, MATTHEWS A. Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α - Al_2O_3 and α - Cr_2O_3 [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 201(7): 4205–4208.
- [82] OKADA K, HATTORI A, TANIGUCHI T, et al. Effect of divalent cation additives on the γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 phase transition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(4): 928–932.
- [83] MCARDLE J L, MESSING G L. Transformation, microstructure development, and densification in α - Fe_2O_3 -seeded boehmite-derived alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(1): 214–222.
- [84] CHANDRADASS J, BAE D S, BALASUBRAMANIAN M. Synthesis and characterization of Sol–gel alumina fiber by seeding α -alumina through extended ball milling[J]. *Mater Manuf Process*, 2008, 23(8): 786–790.
- [85] ZHANG P P, JIAO X L, CHEN D R. Fabrication of electrospun Al_2O_3 fibers with CaO-SiO_2 additive[J]. *Mater Lett*, 2013, 91: 23–26.
- [86] GAVRISH A M, KARYAKINA É L, LYSAK S V, et al. Influence of additives on the phase inversions in alumina fibers[J]. *Refractories*, 1988, 29(9): 603–611.
- [87] SAITO Y, TAKEI T, HAYASHI S, et al. Effects of amorphous and crystalline SiO_2 additives on γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 phase transitions[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(8): 2197–2200.
- [88] MANDIĆ V, TKALČEC E, POPOVIĆ J, et al. Crystallization pathway of Sol–gel derived zinc-doped mullite precursors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(5): 1285–1292.
- [89] WANG J, LIU W S, MA Y Z, et al. Temperature-induced changes in morphology and microstructure of electrospun mullite nanofibers fabricated from a hybrid mullite Sol[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(4): 4045–4051.
- [90] AKSAY I A, DABBS D M, SARIKAYA M. Mullite for structural, electronic, and optical applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(10): 2343–2358.
- [91] DONG X, LIU J Q, LI X T, et al. Electrospun mullite nanofibers derived from diphasic mullite Sol[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(8): 3425–3433.
- [92] LIU Q, ZHAN L J, WU C Z, et al. Effect of the alumina and silica source mixing procedure on the microstructural evolution of alumina-mullite composite fibers prepared by Sol–gel method[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 108(3): 609–620.
- [93] LIU Q, WU C Z, ZHAN L J, et al. Effect of residual carbon on the phase transformation and microstructure evolution of alumina–mullite fibers prepared by Sol–gel method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(3): 1039–1050.
- [94] 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.
- [95] RICHARDS E A, GOODBRAKE C J, SOWMAN H G. Reactions and microstructure development in mullite fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(10): 2404–2409.
- [96] ZHANG G M, FU Z Y, WANG Y C, et al. Boron-doped mullite derived from single-phase gels[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(12): 2435–2441.
- [97] SONG X L, LIU J, WANG J, et al. Non-isothermal crystallization kinetics for electrospun $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ceramic nanofibers prepared using different silica sources[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 1392–1399.
- [98] SONG X L, GAO Y R, LIU Q, et al. Thermally stable boron-containing mullite fibers derived from a monophasic mullite Sol[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 1171–1178.
- [99] HONG S H, MESSING G L. Mullite transformation kinetics in P_2O_5 -, TiO_2 -, and B_2O_3 -doped aluminosilicate gels[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(6): 1551–1559.
- [100] BAGWELL R B, MESSING G L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(4): 825–832.
- [101] CHATTERJEE M, NASKAR M K, CHAKRABARTY P K, et al. Sol–gel alumina fibre mats for high-temperature applications[J]. *Mater Lett*, 2002, 57(1): 87–93.
- [102] KUMAGAI M, MESSING G L. Controlled transformation and sintering of a boehmite Sol–gel by α -alumina seeding[J]. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68(9): 500–505.
- [103] XIE Z P, LU J W, HUANG Y, et al. Influence of α -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminum hydroxide[J]. *Mater Lett*, 2003, 57(16/17): 2501–2508.
- [104] NORDAHL C S, MESSING G L. Thermal analysis of phase transformation kinetics in α - Al_2O_3 seeded boehmite and γ - Al_2O_3 [J]. *Thermochim Acta*, 1998, 318(1/2): 187–199.
- [105] YAMAMURA K, KOBAYASHI Y, YASUDA Y, et al. Fabrication of α -alumina by a combination of a hydrothermal process and a seeding technique[J]. *Funct Mater Lett*, 2018, 11(5): 1850042.
- [106] CHENG M, LIU W S, YAO S W, et al. Kinetics and mechanisms for the densification and grain growth of the α -alumina fibers isothermally sintered at elevated temperatures[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(15): 21756–21762.
- [107] KOMARNENI S, RUTISER C. Single-phase and diphasic aerogels

- and xerogels of mullite: Preparation and characterization[J]. J Eur Ceram Soc, 1996, 16(2): 143–147.
- [108] PACH L, MANKOS P. Diphasic mullite gel pressed at 1.5 GPa: Mechanical properties and microstructure of ceramics[J]. J Mater Sci, 1997, 32(12): 3195–3199.
- [109] FANG Z Z, WANG H T, KUMAR V. Coarsening, densification, and grain growth during sintering of nano-sized powders: A perspective[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2017, 62: 110–117.
- [110] FANG Z Z, WANG H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles[J]. Int Mater Rev, 2008, 53(6): 326–352.
- [111] CHEN Y T, LIU W S, MA Y Z, et al. Effect of $Y_{0.5}Er_{0.5}Ho_{0.5}Yb_{0.5}O_3$ addition on the microstructure and thermal stability of continuous alumina fibers[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2024, 110(3): 619–634.
- [112] 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.
- [113] LEVI C G, YANG J Y, DALGLEISH B J, et al. Processing and performance of an all-oxide ceramic composite[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 2077–2086.
- [114] 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.
- [115] SHI J, TANG S, MA Y Z, et al. Phase field investigation on the alumina nanocrystalline growth controlled by mullite-alumina phase transition in alumina–mullite fibers[J]. Calphad, 2023, 82: 102598.
- [116] 石杰, 唐赛, 姚树伟, 等. 掺杂溶质晶界偏析和溶质拖拽效应对纳米氧化铝生长行为影响的相场法模拟[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(4): 305–314.
- SHI Jie, TANG Sai, YAO Shuwei, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2023, 28(4): 305–314.
- [117] 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.
- [118] ZHANG X S, CHEN Y J, HU J L. Recent advances in the development of aerospace materials[J]. Prog Aerosp Sci, 2018, 97: 22–34.
- [119] NORKHAIRUNNISA M, SAPUAN S, ILYAS R A. Advanced composites in aerospace engineering applications[M]. Springer International Publishing, 2022.
- [120] SUN J W, WANG H L, YANG R, et al. Effect of heat treatment environment on mechanical properties and microstructure of alumina fibers[J]. J Mater Eng, 2023, 51(8): 110–119.
- [121] WILSON D M, LIEDER S L, LUENEBURG D C. Microstructure and high temperature properties of nextel 720 fibers[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(5): 1005–1014.
- [122] ALMEIDA R S M, TUSHTEV K, CLAUB 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.
- [123] YANG R, ZHAO W Q, SUN S J, et al. Effect of thermal exposure on the microstructure and strength of an alumina–silica ceramic fiber[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(5): 3064–3072.
- [124] JIANG R, LIU H T, YANG L W, et al. Mechanical properties of aluminosilicate fiber heat-treated from 800 °C to 1400 °C: Effects of phase transition, grain growth and defects[J]. Mater Charact, 2018, 138: 120–126.
- [125] WEN Z, XIANG Y, MING H, et al. Microstructure evolution and mechanical behavior of a mullite fiber heat-treated from 1100 to 1300 °C[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(2): 1442–1449.
- [126] MO C, XIANG Y, HAN Q Z, et al. Effect of heat-treatment on the microstructure and room-temperature mechanical properties of alumina–silica fiber[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2025, 22(2): e14934.
- [127] WANG X G, YANG Q Q, LIN G L, et al. High temperature tensile property of domestic 550-grade continuous alumina ceramic fiber[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(6): 629.
- [128] WU C Z, SHU P, ZHAN L J, et al. Development and strategy of alumina–mullite diphasic fibers with high thermal stability[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(6): 4045–4054.
- [129] 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.
- [130] 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.
- [131] 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.
- [132] SCHMÜCKER M, MECHNICH P. Improving the microstructural stability of nextel™ 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1888–1890.
- [133] SCHMÜCKER M, MECHNICH P. Microstructural coarsening of nextel™ 610 fibers embedded in alumina-based matrices[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1306–1308.
- [134] HAY R S, FAIR G E, KELLER K A, et al. Determination of 3-D alumina grain orientation, size, shape, and growth kinetics from 2-D data in nextel™ 610 fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(7): 2295–2306.
- [135] YAN Y H, ZHANG C F, ZHENG L C, et al. Dosimeter based on YAG: Ce phosphor via Sol–gel method for online X-ray radiation monitoring[J]. Crystals, 2021, 11(12): 1567.
- [136] NOURBAKHS 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.
- [137] GUSTAFSSON S, FALK L K L, PITCHFORD J E, et al. Development of microstructure during creep of polycrystalline mullite and a nanocomposite mullite/5vol.% SiC[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(4): 539–550.
- [138] CHOKSHI A H. Diffusion creep in oxide ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14/15): 2469–2478.
- [139] RÜSCHER C H, SHIMADA S, SCHNEIDER H. High-temperature hydroxylation of mullite[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(6): 1616–1618.

作者贡献声明:

姚树伟: 论文构思、设计研究方法、撰写初稿
 陈 力: 调查研究、绘制图表、参与撰写初稿
 马运柱: 项目管理、论文构思、审阅与修订
 刘文胜: 提供资源、审阅与修订
 王 娟: 审阅与修订

Research Progress on High-Performance Alumina Fibres

YAO Shuwei¹, CHEN Li¹, MA Yunzhu¹, LIU Wensheng², WANG Juan²

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on High-strength Structural Materials, Central South University,

Changsha 410083, China; 2. Institute for advanced study, Central South University, Changsha 410083, China)

Extended Abstract

Continuous alumina fibers show a great potential for high-temperature insulation and debris shielding in spacecraft. Their advantages include high strength, high modulus, and excellent oxidation resistance at high temperatures. The sol–gel method is the main process for producing these fibers. This method involves several steps, i.e., thermal decomposition, phase transformation, densification, and grain growth. These steps make it difficult to precisely control the fiber microstructure and optimize the mechanical properties.

This review summarizes recent development on controlling the microstructures of alumina fibers. These include selecting appropriate precursors, optimizing processing parameters, and using sintering aids. Sol–gel precursors are usually formed *via* hydrolyzing and condensing inorganic aluminum salts, carboxylates, or alkoxides. Gelation proceeds by natural aging or concentration, resulting in three-dimensional networks. After dry spinning or electrospinning, pre-sintering removes most organics. Residual hydroxyl groups are eliminated at high temperatures, affecting fiber densification. Metastable alumina phases convert to a stable α - Al_2O_3 at approximately 1200 °C because of a high energy barrier. Additives such as α - Fe_2O_3 , α - Al_2O_3 , or α - Cr_2O_3 aid nucleation and increase nucleation density. The phase transformation process produces a stable α - Al_2O_3 phase, but at this stage the material still contains a significant amount of porosity, resulting in a poor mechanical strength. Producing dense, high-performance alumina fibers requires high-temperature treatment for mass transport and pore removal. However, densification and grain growth occur together. A rapid grain growth at high temperatures can trap pores, making their removal difficult. Understanding and balancing the relationship between the two is thus central to the sintering process. The strategies to restrain grain growth and control microstructure include two-step sintering and the addition of SiO_2 , MgO , or ZrO_2 .

This review also briefly addresses the mechanisms underlying the performance degradation of alumina fibers under high-temperature service conditions. The microstructural evolution of alumina fibres under high-temperature conditions exerts a dominant influence on their mechanical properties. Regarding failure induced by abnormal grain growth in single-phase alumina fibers at high temperatures, the incorporation of a second phase can regulate fiber microstructure and mechanical properties. For instance, within the Al_2O_3 – SiO_2 system, Nextel 720 fibers demonstrate markedly a superior high-temperature creep resistance, compared to Nextel 610 fibers. Nevertheless, studies on the creep failure behavior of such fibers remain limited. Based on the systematic microstructural characterization of high-performance alumina fibers, the elucidation of microstructural evolution mechanisms during sol–gel synthesis, and the in-depth analysis of the intrinsic relationships between microstructural evolution and mechanical property degradation under high-temperature service conditions, this review establishes a theoretical foundation for the fabrication of high-performance continuous alumina fibers and promotes their engineering application in extreme environments.

Summary and Prospects This review systematically represents recent advances on the sol–gel synthesis of high-performance continuous alumina fibers. The analysis reveals that a precise control of microstructural characteristics, such as grain size, phase composition, and grain boundary properties, can profoundly affects the mechanical properties and high-temperature performance of the fibers. However, some substantial challenges persist in understanding the mechanisms of alumina fiber formation, achieving a precise process control, and enhancing performance in extreme environments. Accordingly, future research should focus on the following directions:

1) Transitioning from empirical trial-and-error to theoretically guided design *via* developing multiscale simulation techniques to inform holistic process optimization during fiber fabrication. Computational simulations can uncover underlying mechanisms to enable theory-driven fiber design. In an atomic scale, first-principles calculations and molecular dynamics simulations can reveal grain boundary segregation behavior of sintering aids such as rare-earth oxides. molecular dynamics can also simulate atomic rearrangement during α - Al_2O_3 phase transformation, clarifying heterogeneous nucleation mechanisms induced by iron sol additions. In a mesoscale, phase-field modeling can dynamically simulate densification-grain growth competition, grain boundary pinning by secondary phases, and defect evolution. In a macroscale, the fiber service failure can be simulated to correlate predicted microstructures to mechanical properties.

2) Advancing from static cross-sectional observation to dynamic *in-situ* characterization *via* developing advanced *in-situ* techniques to directly elucidate fiber microstructural evolution mechanisms. The existing understanding of microstructural evolution relies largely on static examination of samples from different processing stages, rendering direct validation difficult and many conclusions speculative. Future work should emphasize *in-situ* experimental methods applicable to both the preparation and service of alumina fibers, enabling the real-time observation of microstructural evolution.

3) Bridging a gap between laboratory samples and industrial products *via* addressing challenges in continuity, stability, and cost efficiency in fiber manufacturing. Future efforts should focus on developing online monitoring and feedback systems for precursor sols to maintain viscosity and spinnability, advancing intelligent temperature and tension control to minimize fiber bending damage while collecting real-time data on the effects of thermal and tensile variations and exploring low-cost alternative aluminium sources paired with optimized sintering protocols to reduce energy consumption.

4) Addressing next-generation application requirements *via* investigating fiber performance limits under ultra-high-temperature, long-duration service conditions and developing novel reinforcement strategies. Systematic studies should be conducted on creep mechanism transitions, grain boundary evolution, and the performance degradation mechanisms in high-temperature environments such as steam and air.

Keywords alumina fibers; sol–gel method; microstructure evolution; high temperature stability