

无机莫来石连续纤维材料制备研究进展

王 炜^{1,2}, 吴晓东¹, 王 斌¹, 翁 端¹

1. 清华大学材料科学与工程系; 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084
2. 第二炮兵士官学校, 山东青州 262500

摘要 无机莫来石连续纤维具有良好的热稳定性、化学稳定性及高温强度, 因而被广泛用作绝热材料、高温结构材料和纤维增强体, 是一类具有重要用途的高温陶瓷材料。莫来石连续纤维制备工艺复杂, 影响因素众多, 制备较为困难。美日企业已经掌握了莫来石连续纤维的制备工艺并开展了商业化生产, 而国内仍集中于低附加值莫来石短纤维的生产, 尚未开发出莫来石连续纤维商业化产品。本文系统介绍了溶胶-凝胶、静电纺丝、超细微粉挤出、熔融、内结晶等莫来石连续纤维制备方法的优缺点, 总结了国内外在这一领域的近期研究进展, 重点论述了溶胶-凝胶法干纺方法的优势; 介绍了金属无机盐溶胶-凝胶和金属醇盐溶胶-凝胶两种技术路线, 对其中涉及到的溶胶结构、稳定性、助剂作用等关键问题进行了探讨, 并展望了莫来石连续纤维制备技术的发展方向。

关键词 莫来石; 纤维; 溶胶-凝胶

中图分类号 TB35

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)19-0093-05

Research Development for the Fabrication of Inorganic Continuous Mullite Fiber

WANG Wei^{1,2}, WU Xiaodong¹, WANG Bin¹, WENG Duan¹

1. Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education; Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. The Second Artillery NCO Academy of PLA, Qingzhou 262500, Shandong Province, China

Abstract Inorganic continuous mullite fiber is a widely-used high-temperature ceramic material. It is used as an insulation material, a high temperature structure material, and a reinforcement fiber, because of its excellent thermal stability, chemical stability, and high-temperature mechanical strength. The complexity of processing and numerous other factors pose difficulties for the fabrication of the continuous mullite fiber. The preparation of continuous mullite fiber has been mastered by some foreign companies in the United States and Japan, and lucrative commercial products were made available. China still focuses on the production of short mullite fiber with little added value instead of the continuous fiber. In this paper, the merits and drawbacks of preparation methods of continuous mullite fiber are introduced, including sol-gel, electrospun, extrusion processes and the melting method. Recent progress in this field, both international and domestic, is summarized. Dry-spinning preparation via the sol-gel method is illustrated, and two technical routes, namely, the metal inorganic salt sol-gel and metal alkoxide sol-gel methods, are introduced. The structure and stability of the solution and the effects of spinning additives are discussed. Finally, the development prospects of the sol-gel method are presented.

Keywords mullite; fiber; sol-gel

0 引言

无机莫来石连续纤维作为一种 Al_2O_3 基纤维材料, 具有良好的耐热性、抗蠕变性、抗热震性、化学稳定性和高温强度^[1-2]。

其化学组成一般为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 主晶相为莫来石, 具有 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接 $[\text{AlO}_4]$ 四面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体双链所形成的稳定骨架, 且通常为多晶结构^[3-4]。纤维的使用温度高达 1500°C ; 抗拉

收稿日期: 2010-05-19; 修回日期: 2010-09-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2009AA064801)

作者简介: 王炜, 博士研究生, 研究方向为高温陶瓷材料制备及应用, 电子信箱: wwei08@mails.tsinghua.edu.cn; 翁端(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E491100461S), 教授, 研究方向为环境材料, 电子信箱: duanweng@mail.tsinghua.edu.cn

强度约为 2.1GPa,与 Al_2O_3 纤维相当;与碳纤维相比,使用时不需要涂敷防氧化涂层^[5-7]。由于莫来石连续纤维在高温氧化气氛下具有更好的环境稳定性和高温力学性能,被广泛用作绝热材料、高温结构材料和纤维增强体,在冶金、机械、环保、航空航天等领域得到广泛应用^[8-9]。自 20 世纪 70 年代以来,国外开展了大量相关研究工作,并已形成了商业化的产品,包括美国 3M 公司 Nextel 系列、日本住友化学 Altex 系列等^[10]。中国的莫来石连续纤维研究尚处于较低水平,与国外有明显的差距^[11-12]。

莫来石连续纤维的制备方法主要有溶胶-凝胶法、超细微粉挤出法、熔融法等^[13]。近年来,中国在溶胶-凝胶法干法纺丝制备莫来石连续纤维方面取得了一定进展^[14],而静电纺丝技术的发展也为纳米级莫来石纤维的制备提供了新思路。本文系统介绍了莫来石连续纤维的多种制备工艺,并对各工艺进行比较,指出了其进一步发展的方向。

1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法主要是采用金属无机盐或醇盐为原料,经水解、聚合、浓缩,形成具有一定黏度的溶胶后,采用玻璃棒拉丝或干法纺丝成纤,经干燥、热处理后得到莫来石纤维。溶胶-凝胶法具有成分可调、莫来石化温度低、纤维强度高等特点,是目前研究的热点之一。

1.1 金属无机盐溶胶-凝胶法

金属无机盐溶胶-凝胶法通常采用氯化铝、硝酸铝为铝源,成本较低,在干法纺丝时通常需添加纺丝助剂以提高莫来石溶胶的可纺性。

文献[15]采用铝粉-氯化铝-硅溶胶体系,以玻璃棒拉丝方法进行莫来石连续纤维的制备。试验表明,当铝粉与氯化铝物质的量比为 3.4~3.8, H_2O 与铝物质的量比为 15:1 时,溶胶具有较好的可纺性;红外分析表明,溶胶中形成了 $(\text{Si}, \text{Al})\text{-O-(Si}, \text{Al})$ 长链;X 射线衍射分析表明,600℃ 时即可生成莫来石相,而 1000℃ 时完全莫来石化;经 1000℃, 1h 热处理,可得到表面光滑、致密的莫来石纤维,直径为 18~26 μm 。

Zhang 等^[16-17]采用硝酸铝-正硅酸乙酯体系,以聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为纺丝助剂制备莫来石连续纤维。PVB/醇/水的三元相图研究表明,水的加入可促进硅铝溶胶中的水解反应,随着水量的增加,乙醇和水的复合溶解度参数与 PVB 的溶解度参数差值变大,PVB 逐渐从乙醇溶液中析出。DSC-TGA 结果表明,莫来石化起始温度为 980℃。X 射线衍射分析显示,在莫来石化过程中出现了 Al-Si 尖晶相,PVB 阻碍了莫来石化转变;凝胶纤维在 1200℃ 保温 0.5h 可完全莫来石化,莫来石纤维直径约为 12 μm 。

1.2 金属醇盐溶胶-凝胶法

金属醇盐溶胶-凝胶法主要是利用铝醇盐的水解、聚合,辅以硝酸铝或氯化铝为第二铝源,以制备可纺莫来石溶胶。自 Nishio 等开展采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯体系制

备莫来石连续纤维以来^[18],由于可直接形成具有良好可纺性的前驱体溶胶,以金属醇盐为前驱体的制备方法已引起人们的广泛关注,研究重点包括溶胶体系、纺丝方法和莫来石化结晶动力学等。

稳定且具有良好可纺性的莫来石溶胶是制备多晶莫来石连续纤维的基础,其主要影响因素有溶胶微结构、助剂选择等。孙鹏等^[19]采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯水溶体系,对莫来石纤维前驱溶胶的微观结构进行了研究。结果表明,该实验体系经水解缩聚反应,溶胶体系内生成 10~20nm 溶胶颗粒,其粒子交联导致的溶胶-凝胶转变具有可逆性;红外分析表明,酸性条件下体系中存在 $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O-(Al}, \text{Si})$ 结构单元。刘梅荣等^[20]采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯水溶体系,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为纺丝助剂,对莫来石纤维前驱溶胶的溶胶-凝胶化转变进行了研究。研究表明,陈化过程中,溶胶存在牛顿流体向非牛顿流体的转变特征;水溶性 PVP 的加入可以缩短凝胶化时间,增加溶胶体系的弹性;随陈化温度升高,凝胶化所需时间减少;溶胶体系黏度在凝胶化时间附近会产生突变。陈根等^[21]采用仲丁醇铝-正硅酸乙酯体系,研究了乙酰乙酸乙酯和 PVP 对溶胶的作用。实验发现,溶胶中乙酰乙酸乙酯与 Al^{3+} 的螯合作用可以显著改善溶胶稳定性,而 PVP 可显著改善溶胶可纺性。

近年来,随着设备条件的改善,更多的研究人员开始采用干法纺丝取代玻璃棒拉丝,进行莫来石连续纤维的制备。Chen 等^[22-26]采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯体系,以干法纺丝进行了莫来石连续纤维的制备,其实验装置如图 1 所示。研究发现,当溶胶固含量较低时,溶胶显示出牛顿流体特征,当溶胶固含量为 52% 时,溶胶表现出轻微的剪切变稀特性且具有较好的可纺性;随温度变化可实现溶胶-凝胶的可逆转变;溶胶中经 1000℃ 烧结后,纤维密度可达 3.2g/cm³;1100℃ 热处理后,纤维直径为 45~50 μm ,抗拉强度约为

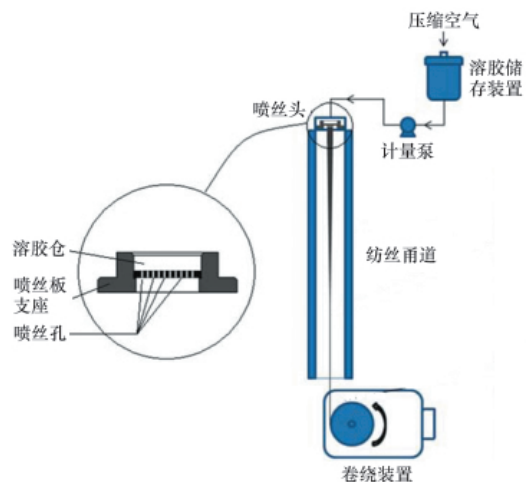


图 1 干法纺丝示意图

Fig. 1 Schematic of fiber spinning assembly

900MPa。谷志杰等^[27]采用干法纺丝,研究了残留溶剂质量分数在纺程上的变化及甬道温度等因素的影响。结果表明,平行于纤维轴向,对流和闪蒸对溶剂的挥发起决定作用,在距喷丝板1m范围内,残留溶剂质量分数变化最大;垂直于纤维轴向,溶剂的挥发主要由扩散和对流控制;当纺丝甬道温度为80℃,纤维直径控制在80~90μm,可得致密的莫来石连续纤维。

鉴于莫来石溶胶特点导致的莫来石转变复杂性,谭宏斌等^[28]采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯体系,对莫来石纤维的结晶动力学进行了研究。实验表明,当异丙醇铝与硝酸铝物质的量比为4:1时,莫来石溶胶具有较好的可纺性;在1200℃保温1h后,凝胶纤维完全莫来石化,纤维直径26μm;经Kissinger方程和Ligerio方程计算,莫来石化的活化能分别为993.5和1014.2kJ/mol。而对羧酸铝-硅溶胶体系的研究表明^[29],得益于凝胶纤维热处理时有机酸的分解所导致的相分离,莫来石化的活化能仅为741.4kJ/mol。

2 静电纺丝法

静电纺丝技术是利用高压电场力克服溶胶表面张力而流延成型的一种新方法,其出现极大地促进了高熔点氧化物纤维的制备。

Dharmaraj等^[30]开展了静电纺丝法制备莫来石纳米纤维的工作,对工艺过程及烧结温度对纤维形貌的影响进行了研究,装置见图2^[31]。Wu等^[32]采用硝酸铝-正硅酸乙酯体系,PVP为纺丝助剂,电纺丝制备了不同直径的莫来石纤维。试验发现,在电极距离、电压一定的条件下,PVP的质量分数对溶胶黏度和纤维形貌具有重要影响。只有当PVP质量分数为5%~8%,具有剪切变稀特性的溶胶才可纺得截面为圆形的纤维。当PVP质量分数低于4%时,低黏度溶胶表现出牛顿流体特性,无法在电场力作用下成纤;而PVP质量分数高于8%时,由于PVP在外表面的富集阻碍了溶剂的挥发,容易形成中空纤维,而后热处理坍塌为带状纤维。高分辨透射电镜照片显示,纤维是由大小为100nm左右的晶粒组成的多晶纤维;EDX结果显示,Al和Si的物质的量比接近3:1。

静电纺丝所得纤维的直径较小,在改善纤维强度上存在潜在优势。但其产品形貌主要为无纺布形态,难以实现丝束的连续卷集,因此也限制了其在复杂纤维预制体编织中的应用。

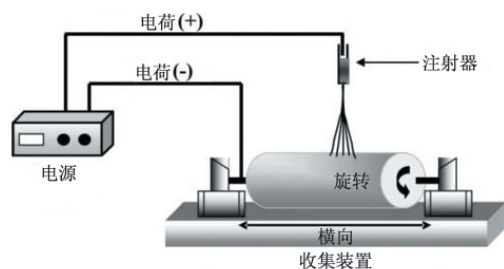


图2 静电纺丝示意图

Fig. 2 Schematic of fiber spinning assembly

3 超细微粉挤出法

超细微粉挤出法的原理是将符合莫来石组成的超细粉料与助剂混合,在压力下通过模具挤压成型,得到所谓的Green纤维,再经高温处理莫来石化,得到莫来石纤维。

张亚彬等^[31]以微米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 为原料,PVB为成型添加剂,采用微粉挤出法制备多晶莫来石纤维。纤维直径约为40~50μm,表面存在PVB挥发造成的气孔,纤维较脆;DSC-TGA分析表明,PVB的排出温度在600℃以下;红外分析显示,1400℃时莫来石开始生成,1600℃时可完全莫来石化。

纤维中织构组织的存在可以显著提高纤维性能。Yoon等^[34]采用硝酸铝-正硅酸乙酯体系,钛酸四丁酯为生长促进剂,经1600℃保温15h,先制备含莫来石晶须的块体,经HF溶液腐蚀后,莫来石晶须从块体中析出。将晶须与莫来石粉按比例混合后,以甲基纤维素为黏结剂,从200μm微孔中挤出湿纤维,然后在1300℃热处理2h后,再经1780℃高温处理,可得具有织构的莫来石纤维,直径约为80μm。

超细微粉挤出法中,原料混合的均匀性对莫来石相形成的影响较大,一般莫来石化温度较高。而后续处理时,纤维中溶剂的挥发也易造成表面开裂、气孔等,导致表面质量的劣化,降低纤维强度。

4 熔融法

熔融法是将符合莫来石组成的原料在高温下熔化,借鉴玻璃纤维熔融法制备的工业实践,经牵引成纤。由于莫来石熔融温度较高,熔融法制备莫来石连续纤维时常需添加助熔剂,常用助熔剂有 FeO 、 MgO 、 Na_2O 等。

姚树玉等^[35-38]采用熔融法,以坩埚拉丝制备莫来石连续纤维,并研究了 FeO 、 MgO 、 Na_2O 等组分的影响。研究表明,由于 FeO 等助熔剂的加入,粉料可在1600℃左右熔融;纤维冷却后直径约为7μm,长度可达50cm,其主晶相为莫来石相,且莫来石相质量分数与冷却速度有关;纤维经20% HF腐蚀后的SEM照片显示,纤维主要由大量细小、均匀的针状/棒状晶组成,被腐蚀后仍保持连续骨架;DSC热分析表明,在1350℃热处理可将部分玻璃相转变为莫来石相,从而提高耐火度。高歌等^[39]采用Al-Si-Mg-B-O体系,以 MgO 、 B_2O_3 为助熔剂进行莫来石连续纤维的制备研究。由于助熔剂的加入,原料在1600℃左右即可熔融。冷却后,纤维直径约为15μm,主晶相为莫来石相,但仍有因冷速过慢而形成堇青石相;DTA分析表明,所制得的纤维在1200℃以内热力学性质较为稳定。

由于助熔剂的引入,纤维在高温条件下使用时会生成玻璃相,造成纤维品质的下降。此外,熔融法所制备的莫来石纤维化学组成一般为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,需进一步热处理提高莫来石相质量分数。

5 内结晶法

上述4种方法所制备的莫来石纤维均为多晶结构。而高

温条件下,由于内部沿晶界较强的离子和氧扩散,莫来石多晶纤维会发生晶粒长大并造成非弹性变形破坏,从而降低纤维性能^[40]。因此,人们开发了莫来石单晶纤维,以消除晶界扩散所造成的不利影响,提高莫来石纤维的高温稳定性^[41]。

Mileiko 等^[42]以内结晶法 (Internal Crystallization Method, ICM) 对不同比例的 Al/Si 原料进行了莫来石单晶纤维的制备,并对其微结构和抗蠕变性能进行研究。实验原理见图 3,将钼丝与钼质箔片通过扩散焊的方法,制备成纤维预成型腔体,浸入高温熔融的莫来石熔液中,通过毛细管力将熔融莫来石原料吸入预成型腔体中,通过冷却、腐蚀得到莫来石单晶纤维。实验结果表明,制备的单晶纤维中 Al_2O_3 和 SiO_2 的物质的量比为 2:1,莫来石构成为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。对纤维截面的分析表明,莫来石化过程中存在富硅玻璃相的夹杂,而玻璃相的熔融会降低纤维在 1500°C 时的抗蠕变性能。当莫来石相中 Al_2O_3 和 SiO_2 物质的量比为 2.05:1 时,纤维在 1400°C 具有优异的抗蠕变性能,并能在 1500°C 仍保持较高的抗蠕变性能。

受纤维预成型腔体截面的影响,内结晶方法制备的纤维截面并不为圆形,而呈现不规则形状。此外,内结晶方法能耗高、生产效率较低,纤维长度受预成型模具长度限制,难以展开大规模生产。

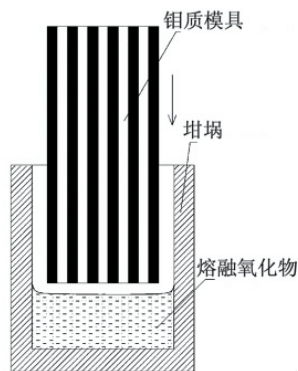


图 3 ICM 法示意图

Fig. 3 Schematic of ICM method

6 展望

与其他方法相比,溶胶-凝胶法以其成分可调、生产效率高、莫来石化温度低,以及可连续卷集,产品适用于编织复杂三维预制品等优点,在多晶莫来石连续纤维制备中具有较大优势。

目前中国在莫来石连续纤维制备方面取得了一定进展,与国外已经商业化的技术水平相比,差距仍然很大,特别是对于其制备的工艺研究不够深入,难以对工艺的优化提供有效的理论指导。今后莫来石连续纤维的制备研究应集中于以下几个方面。

1) 对于可纺莫来石溶胶,除提高其可纺性外,针对可纺性溶胶的特性及助剂的作用,增强溶胶稳定性以拓展其适合纺丝的时间窗口将是一项有益的工作。

2) 对于溶胶-凝胶干法纺丝工艺,需加强与成型、干燥、热处理等主要环节相关的影响因素研究。采用计算机模拟可为工艺优化提供新的助力。

3) 尽管产品的无纺布形态限制了静电纺丝法在编织复杂构型纤维预制品中的应用,但用该方法制备的纳米级纤维在拓展莫来石纤维功能化应用方面具有一定潜力。

4) 进一步提高莫来石纤维的热稳定性是其与其他纤维材料竞争的基础所在。单晶莫来石连续纤维可以消除晶界扩散的影响,但难以开展大规模生产;利用元素掺杂抑制晶粒长大将是提高多晶莫来石连续纤维热稳定性的一条重要途径。

参考文献 (References)

- [1] Sowman H G, Johnson D D. Ceramic oxide fibers[J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1985, 6(9-10): 1221-1130.
- [2] Schneider H, Merwin L, Sebald A. Mullite formation from non-crystalline precursors[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(3): 805-812.
- [3] Schneider H, Schreuer J, Hildmann B. Structure and properties of mullite: A review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 329-344.
- [4] 谭洪斌. 莫来石物理性能研究进展[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(4): 24-27. Tan Hongbin. *Shandong Ceramics*, 2008, 31(4):24-27.
- [5] Bansal N P. Handbook of ceramic composites[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005: 21-22.
- [6] Bunsell A R, Berger M H. Fine diameter ceramic fibres[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 2249-2260.
- [7] 李东风, 王浩静, 贺福, 等. T300 和 T700 碳纤维的结构与性能 [J]. 新型炭材料, 2007, 22(1): 59-64. Li Dongfeng, Wang Haojing, He Fu, et al. *New Carbon Materials*, 2007, 22(1): 59-64.
- [8] Sowman H G. A new era in ceramic fibers via sol-gel technology [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, 67(12): 1911-1916.
- [9] 楚增勇, 王军, 宋永才, 等. 连续陶瓷纤维制备技术的研究进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(2): 39-45. Chu Zengyong, Wang Jun, Song Yongcai, et al. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2004, 29(2): 39-45.
- [10] Li Q, Li J H, Du S S. Mullite continuous ceramic fiber prepared by sol-gel method[J]. *China's Refractories*, 1995, 4(4):13-17.
- [11] Schneider H, Komarneni S. Mullite [M]. Weinheim: John Wiley&Sons Inc, 2005: 383-384.
- [12] 王利明. 溶胶-凝胶法制备莫来石连续纤维的研究 [D]. 上海: 东华大学材料科学与工程学院, 2005: 14-15. Wang Liming. Research on the preparation of continuous mullite fiber by sol-gel process [D]. Shanghai: College of Materials Science and Technology, Donghua University, 2005: 14-15.
- [13] Bunsell A R, Berger M H. Fine diameter ceramic fibres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(13): 2249-2260.
- [14] 王淑峰. 溶胶-凝胶法制备连续单相多晶莫来石纤维的研究 [D]. 济南: 山东科技大学材料科学与工程学院, 2005. Wang Shufeng. Study on preparing continuous single-phase polycrystalline mullite fibers by sol-gel method [D]. Jinan: College of Materials Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, 2005.
- [15] Tan H, Ding Y, Yang J. Mullite fibers prepared from an inorganic sol-gel

- precursor[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 53: 378-383.
- [16] Zhang Y, Ding Y, Gao J, et al. Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 1101-1107.
- [17] 张亚彬, 丁亚平, 高积强, 等. 溶胶-凝胶法制备连续莫来石纤维的工艺研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(S1): 203-206.
Zhang Yabin, Ding Yaping, Gao Jiqiang, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(S1): 203-206.
- [18] Nishio T, Fujiki Y. Preparation of mullite fiber by sol-gel method[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1991, 99(8): 654-659.
- [19] 孙鹏, 陈新拓, 顾莉琴, 等. 连续 Al_2O_3 - SiO_2 纤维前驱体溶胶微观结构的研究[J]. *合成技术及应用*, 2006, 21(3): 18-21.
Sun Peng, Chen Xintuo, Gu Liqin, et al. *Synthetic Technology and Application*, 2006, 21(3): 18-21.
- [20] 刘梅荣, 陈新拓, 顾莉琴, 等. 莫来石纤维前驱体溶胶-凝胶化转变的研究[J]. *合成技术及应用*, 2007, 22(4): 18-21.
Liu Meirong, Chen Xintuo, Gu Liqin, et al. *Synthetic Technology and Application*, 2007, 22(4): 18-21.
- [21] 陈根, 张力, 陈立富. 高稳定性氧化铝-二氧化硅溶胶的制备及在莫来石纤维上的应用[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(4): 610-612.
Chen Gen, Zhang Li, Chen Lifu. *Journal of Xiamen University: Natural Science Edition*, 2009, 48(4): 610-612.
- [22] Chen X T, Gu L X. Effect of solid content on formation of sol-gel derived mullite fibres [J]. *Materials Science and Technology*, 2008, 24 (10): 1179-1182.
- [23] Chen X T, Gu L X. The sol-gel transition of mullite spinning solution in relation to the formation of ceramic fibers[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 46: 23-32.
- [24] Chen X T, Gu L X. Spinnability and structure characterization of mullite fibers via sol-gel-ceramic route [J]. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 2009, 355: 2415-2421.
- [25] Chen X T, Gu L X. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 865-873.
- [26] Chen X T, Gu L X. Structural evolution of sol-gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209: 3991-3998.
- [27] 谷志杰, 肖茹, 陈新拓, 等. 残留溶剂对连续莫来石纤维干法纺丝的影响[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2008, 34(6): 664-667.
Gu Zhijie, Xiao Ru, Chen Xintuo, et al. *Journal of Donghua University: Nature Science*, 2008, 34(6): 664-667.
- [28] 谭宏斌, 杨建锋. 溶胶-凝胶法制备莫来石纤维及莫来石晶化的动力学研究[J]. *西安交通大学学报*, 2009, 43(11): 43-46.
Tan Hongbin, Yang Jianfeng. Preparation and mullitization kinetics of mullite fibres via sol-gel process[J]. *Journal of Xi'an Jiao Tong University*, 2009, 43(11): 43-46.
- [29] Tan H B, Ding Y P, Yang J F. Mullite fibres preparation by aqueous sol-gel process and activation energy of mullitization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492: 396-401.
- [30] Dharmaraj N, Kim C, Prabu P, et al. Preparation of mullite nanofibers via sol-gel and electrospinning techniques [J]. *International Journal of Electrospun Nanofibers and Applications*, 2007, 1: 63-72.
- [31] Dharmaraj N, Kim C H, Kim H Y. Synthesis and by characterization of zirconium oxide nanofibers by electrospinning[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2006, 36(1): 29-32.
- [32] Wu J, Lin H, Li J B, et al. Fabrication and characterization of electrospun mullite fibers[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(27): 2309-2312.
- [33] 张亚彬, 李瑞, 高积强. 莫来石连续纤维制备工艺 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(S1): 721-724.
Zhang Yabin, Li Rui, Gao Jiqiang. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(S1): 721-724.
- [34] Yoon W, Sarin P, Kriven W M. Growth of textured mullite fibers using a quadrupole lamp furnace[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 455-463.
- [35] 姚树玉, 陈蕴博, 崔洪芝, 等. SiO_2 - Al_2O_3 -FeO 体系中制备莫来石连续纤维[J]. *金属热处理*, 2007, 32(6): 30-33.
Yao Shuyu, Chen Yunbo, Cui Hongzhi, et al. *Heat Treatment of Metals*, 2007, 32(6): 30-33.
- [36] 姚树玉, 陈蕴博, 崔洪芝, 等. 第三组分对制备莫来石纤维的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(3): 423-426.
Yao Shuyu, Chen Yunbo, Cui Hongzhi, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(3): 423-426.
- [37] 姚树玉. 莫来石连续纤维制备工艺的研究 [D]. 北京: 北京机电研究所, 2007.
Yao Shuyu. Preparing method of continuous mullite fibers [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Mechanical and Electrical Technology, 2007.
- [38] 姚树玉, 崔洪芝, 韩野, 等. Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 体系中制备莫来石连续纤维[J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(4): 796-799.
Yao Shuyu, Cui Hongzhi, Han Ye, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 27(4): 796-799.
- [39] 高歌, 姚树玉. Al_2O_3 - SiO_2 体系制备莫来石纤维的研究 [J]. *佛山陶瓷*, 2009, 10: 11-12.
Gao Ge, Yao Shuyu. *Foshan Ceramics*, 2009, 10: 11-12.
- [40] Krenkel W, Naslain R, Schneider H. High temperature ceramic matrix composites[M]. Weinheim: Wiley VCH, 2001: 90-95.
- [41] Weber J K R, Cho B, Hixsan A D, et al. Growth and crystallization of YAG- and mullite- composition glass fibers[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 2543-2550.
- [42] Mileiko S T, Serebryakov A V, Kiiko V M, et al. Single crystalline mullite fibres obtained by the internal crystallization method: Microstructure and creep resistance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 337-345.
- [43] Rüscher C H, Mileiko S T, Schneider H. Mullite single crystal fibres produced by the internal crystallization method (ICM)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23: 3113-3117.

(责任编辑 岳臣)

《科技导报》“学术争鸣”栏目征稿

科学研究需要争鸣和探索。《科技导报》设立“学术争鸣”栏目,旨在活跃学术气氛,开展学术讨论,促进学科的深入研究。本栏目欢迎对已发表的学术论文观点进行质疑,也欢迎广大作者对各个领域的科技问题进行开创性的学术探索。本栏目欢迎广大一线科技工作者投稿。投稿网址:www.kjdb.org;投稿信箱:kjdbbjb@cast.org.cn。