

国产 550 级连续氧化铝陶瓷纤维的高温拉伸性能研究

王新刚¹, 杨青青¹, 林根连², 高巍¹, 秦福林¹, 李荣臻¹,
康庄², 王小飞¹, 蒋丹宇¹, 闫继娜²

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中试基地, 上海 201800)

摘要: 氧化物陶瓷纤维具有优良的耐高温和抗氧化性能, 是航空航天领域用复合材料增强相的重要候选材料。高温拉伸性能是氧化物陶瓷纤维在极端环境应用的关键评价指标之一, 但相关报道较少。本工作研究了国产 550 级纤维的高温拉伸性能和热处理后的室温拉伸性能, 探讨了纤维的拉伸性能与其物相和显微结构的演变关系和内在机理, 并与 Nextel 720 和 CeraFib 纤维的高温拉伸性能进行了对比。结果表明, 国产 SIC550 纤维复丝和单丝在 1100 °C 以下具有相对较高的拉伸强度和拉伸强度保持率, 由于纤维中无定形 SiO₂ 的高温热稳定性较差, 对纤维 1200 °C 以上的高温拉伸性能产生明显不利的影响; 通过在临界相转变温度(1300 °C)对纤维进行热处理来形成莫来石相, 可在一定程度上改善纤维在 1250~1400 °C 的高温拉伸性能。考虑到不同标距的影响, SIC550 纤维在 1100 °C 的高温拉伸强度(883 MPa)与 Nextel 720 (1000 MPa)和 CeraFib 纤维(940 MPa)接近。

关键词: 氧化铝; 陶瓷纤维; 高温拉伸性能; 莫来石

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

High Temperature Tensile Property of Domestic 550-grade Continuous Alumina Ceramic Fiber

WANG Xingang¹, YANG Qingqing¹, LIN Genlian², GAO Wei¹, QIN Fulin¹,
LI Rongzhen¹, KANG Zhuang², WANG Xiaofei¹, JIANG Danyu¹, YAN Jina²

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. R&D Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Oxide fiber has good thermostability and oxidation resistance at high temperature, is one of the important candidates for the reinforcements of composites for aerospace field. The tensile property at high temperature is one of the critical properties of oxide fiber used in harsh environment, but the related research about domestic 550-grade fiber is rarely reported. Here, the tensile property of domestic 550-grade continuous alumina fiber at high temperature and its room temperature tensile property after heat treatment were studied. Relationships between the tensile strength and the phase transition, the microstructures, as well as their internal mechanism were investigated. The results showed that the fiber multifilament and filaments had relatively high tensile strength with strength retention rate up to 1100 °C. The poor thermostability of amorphous SiO₂ had obviously adverse effect on

收稿日期: 2021-07-14; 收到修改稿日期: 2021-10-18; 网络出版日期: 2021-10-21

基金项目: 上海市科委技术标准项目(18DZ2204200)

Technical Standard Project of Shanghai Science and Technology Committee (18DZ2204200)

作者简介: 王新刚(1981-), 男, 博士, 高级工程师. E-mail: xgwang@mail.sic.ac.cn

WANG Xingang (1981-), male, PhD, senior engineer. E-mail: xgwang@mail.sic.ac.cn

通信作者: 康庄, 副研究员. E-mail: kangz@mail.sic.ac.cn

KANG Zhuang, associate professor. E-mail: kangz@mail.sic.ac.cn

the tensile property of the fiber at temperature above 1200 °C. Importantly, at the critical phase transition temperature (1300 °C) mullite phase was formed, which could improve the fiber tensile strength at 1250–1400 °C. This work demonstrated that the tensile strength of SIC550 fiber at 1100 °C was close to that of Nextel 720 and CeraFib by considering the effect of different gauge length.

Key words: alumina; ceramic fiber; high temperature tensile property; mullite

随着航空航天领域对结构材料性能要求不断提高,与单相结构陶瓷相比,纤维增强复合材料可以通过对复合材料的设计充分发挥各相以及各相间的相互作用来弥补单相结构材料的不足。将纤维以一定方式加入到陶瓷基体中,既可以依靠高强度纤维来分担外加载荷,又可以利用纤维与陶瓷基体的弱界面结合来吸收外来能量,从而达到改善陶瓷材料脆性的目的^[1-2]。纤维增强(也称纤维补强)已证明是改善陶瓷脆性的一条有效途径^[3]。陶瓷纤维增强的复合材料以其高强度、良好的热/化学稳定性和高断裂韧性等特点成为重要的极端环境候选结构材料^[4]。陶瓷纤维以其耐高温、高强度、耐机械振动、良好的结构稳定性等特点而应用于复合材料和高温隔热材料^[5-6]。与非氧化物陶瓷纤维(如:碳化硅纤维、碳纤维、氮化硼纤维、硅硼氮纤维)相比,氧化物陶瓷纤维(如:硅酸铝纤维、莫来石纤维、氧化铝纤维)高温抗氧化性优良,并且耐腐蚀,是航空航天领域用复合材料增强体的重要候选材料^[4-9]。目前商用氧化物陶瓷纤维主要有美国 3M 公司 Nextel 系列纤维和 Dupont 公司 FP 和 PRD-166 系列纤维,日本 Sumitomo 公司的 Altex 系列纤维和 Nitivy 公司的 Nitivy ALF 系列纤维,以及德国 CeraFib 公司的 CeraFib 系列纤维^[7,10],其中,Nextel 550 纤维、Nitivy ALF F20 纤维和 CeraFib75 纤维的组分与莫来石($72\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{SiO}_2$)接近。莫来石纤维具有较好热稳定性和化学稳定性、低热膨胀系数和低热导率,以及优良的抗蠕变性能等特性,广泛应用于绝热材料、纤维增强材料和高温结构材料中^[11-12]。

溶胶-凝胶法是制备莫来石纤维的主要方法之一,中国科学院上海硅酸盐研究所马西飞等^[11]制备了一系列可纺复合莫来石前驱体,发现含质量分数 70%单相组分的复合前驱体具有最好的结晶性、致密化特性和强度保持率。中南大学徐书恒等^[12]以硝酸铝、异丙醇铝和硅溶胶为原料制备了莫来石纤维,1000 °C 烧结后纤维的室温拉伸强度最高达到 1075 MPa。由于氧化物陶瓷纤维的直径小(5~15 μm)、单丝断裂载荷低(厘牛级),而且纤维的脆性大,很难对纤维进行高温拉伸性能测试。目前广泛采用纤维的室温拉伸强度和不同温度热处理后的室温拉伸强度来

研究纤维的拉伸性能与材料制备工艺的关系^[7,13-15]。Reinders 等^[15]采用氯化羟铝和硅溶胶为原料,利用干法纺丝技术制备了莫来石纤维,研究发现, ZrO_2 第二相可以明显提升莫来石纤维的室温拉伸强度。Scholz 等^[7]研究了莫来石纤维在不同温度热处理后的拉伸强度,莫来石纤维经 1250 °C 煅烧后的拉伸强度最大,达到 1630 MPa。由于陶瓷纤维广泛应用于高温极端环境下,连续氧化物陶瓷纤维的高温拉伸性能评价对于指导纤维的制备及纤维应用具有重要意义,目前关于连续氧化物陶瓷纤维高温拉伸性能研究报道很少。德国不来梅大学 Almeida 等^[4]研究了组分为 $72\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{SiO}_2$ 的 CeraFib75 型纤维的拉伸和蠕变性能,CeraFib75 纤维是通过干法纺丝技术经 1350~1400 °C 热处理制备获得,纤维微结构主要包含亚稳态富-氧化铝的莫来石相和少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,与晶相为莫来石和氧化铝复相的 NextelTM720 纤维相比,1200 °C 以上,CeraFib75 纤维比 NextelTM720 表现出更高的拉伸强度,两种纤维的蠕变速率在同一数量级^[4]。本工作对国产 550 级连续氧化铝纤维复丝和单丝的高温拉伸性能进行研究,并与热处理后的室温拉伸性能进行对比,结合纤维的物相转变和显微结构对纤维的拉伸性能进行分析。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验采用的纤维为国产 550 级连续氧化铝纤维,由中国科学院上海硅酸盐研究所(SICCAS)研制,简称 SIC550,编号 20210226-3H-2,单卷长度 500 m,比强力 0.35 N/tex,纤维组分与莫来石相同,为 $72\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\% \text{SiO}_2$ (质量分数)。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER A25, Bruker, Germany)分析纤维的物相组成;采用扫描电子显微镜(SEM, FEI, USA)观察纤维的形貌;利用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20, USA)对纤维进行形貌、选区电子衍射和高分辨成像分析。其中,采用聚焦离子束/电子束双束显微分析系统

(FIB, FEI VERSA3D, USA)和研磨法两种方法制备 TEM 样品。FIB 加工前,先用离子溅射仪对样品表面进行喷铂处理(厚度约 1.0 μm), FIB 加工的离子源为 30 kV 高压下的镓离子(Ga^+)。研磨法制备纤维 TEM 样品时,先将纤维研磨成粉,再用丙酮超声分散滴至纯碳微栅膜上。在万能试验机(SHIMADZU, AGS-X-10kN, Japan)上测试纤维单丝和复丝的拉伸断裂强度。其中,纤维单丝拉伸强度测试采用的传感器量程为 10 N,起测点为 0.02 N,精度为测量值的 $\pm 1\%$ 。纤维复丝拉伸强度测试采用的传感器量程为 1000 N,起测点为 2 N,精度为测量值的 $\pm 0.5\%$ 。纤维的单丝横截面形状为圆形,根据 T/CBMF 97-2021 的方法^[16],采用光学显微镜测量纤维的直径,纤维单丝的平均直径为 11.5 μm 。将 SIC550 初始纤维在不同温度下(600~1400 $^{\circ}\text{C}$)热处理 1 h,根据 T/CBMF 97-2021 测试热处理后纤维单丝的室温拉伸强度,样品标距为 25 mm,加载速率为 1 mm/min^[16]。纤维单丝和复丝的高温拉伸强度部分参考 EN1007-6: 2007^[17]进行测试,纤维复丝高温拉伸强度采用冷端夹持法夹持样品,样品标距为 530 mm,纤维复丝高温拉伸强度测试的加载速率为 20 mm/min。纤维单丝高温拉伸强度测试采用热端夹持法夹持纤维,纤维单丝的标距为 40 mm,加载速率为 1 mm/min。纤维单丝和复丝高温拉伸强度测试加热炉的恒温区约为 60 mm,加热过程中先以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到测试温度以下 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到目标测试温度(800~1350 $^{\circ}\text{C}$),保温 2~5 min,待测试温度偏差小于 5 $^{\circ}\text{C}$ 后开始拉伸测试。

2 结果与讨论

图 1 为初始 SIC550 纤维及经不同温度热处理后纤维的 XRD 图谱,初始 SIC550 纤维主要包含 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 两相,也存在极少量的 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 相, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰明显宽化,说明其结晶性较差;600~1200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,纤维的物相种类没有发生明显变化,直到热处理温度分别升高到 1300 和 1400 $^{\circ}\text{C}$ 后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 两相发生反应,如式(1)所示,生成了单相的莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$),纤维的临界相转变温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ 。从纤维 1300 和 1400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 XRD 图谱可以看出,莫来石相的衍射峰峰形尖锐,说明反应生成的莫来石相结晶性明显优于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

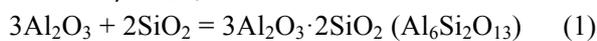


图 2 为 SIC550 纤维在不同温度热处理后产物的 SEM 照片,可以看出初始纤维表面光滑、无裂纹和

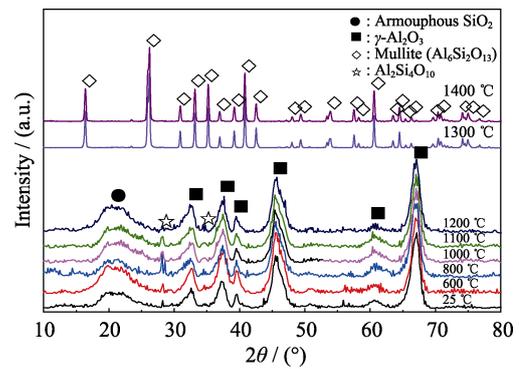


图 1 SIC550 初始纤维及经不同温度(600~1400 $^{\circ}\text{C}$)热处理后纤维的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-received fibers and fibers after heat-treatment at 600–1400 $^{\circ}\text{C}$

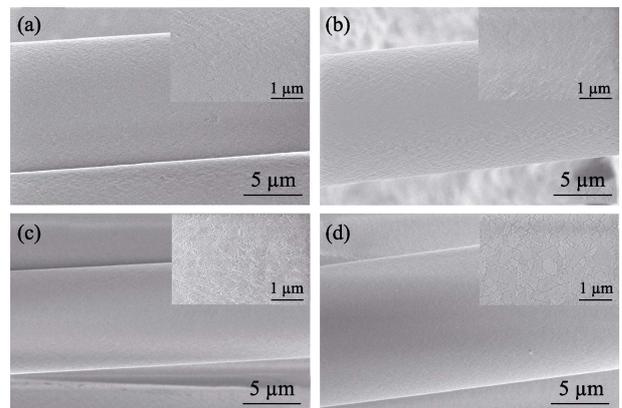


图 2 SIC550 初始纤维(a)及经不同温度(b) 1200, (c) 1300, (d) 1400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of as-received fiber (a) and fibers after heat-treatment at 1200 (b), 1300 (c), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (d)

空洞等明显缺陷,当热处理温度达到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时,纤维表面开始变粗糙,特别是 1300 $^{\circ}\text{C}$ 的相转变温度及以上,纤维表面出现明显类似晶界特征的形貌,表面粗糙不平,这主要由高温热腐蚀和相转变并伴随体积的变化导致的。图 3 给出了 1300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h 后莫来石纤维的 TEM 照片,选区电子衍射图像(SAED)说明纤维具有纳米多晶结构,根据纤维高分辨图像的清晰衍射条纹推断纤维中纳米晶的尺度在 10~50 nm 量级。图 4 给出了 SIC550 纤维经不同温度热处理后

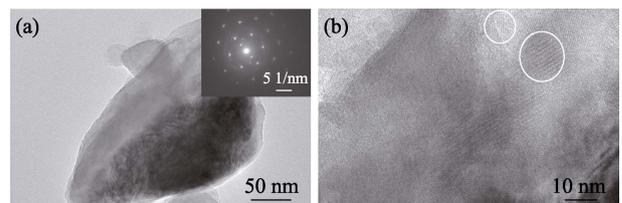


图 3 SIC550 纤维经 1300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h 后的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of SIC550 fiber after heat-treatment at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

(a) Bright field image (inset showing the corresponding SAED pattern), and (b) high-resolution image

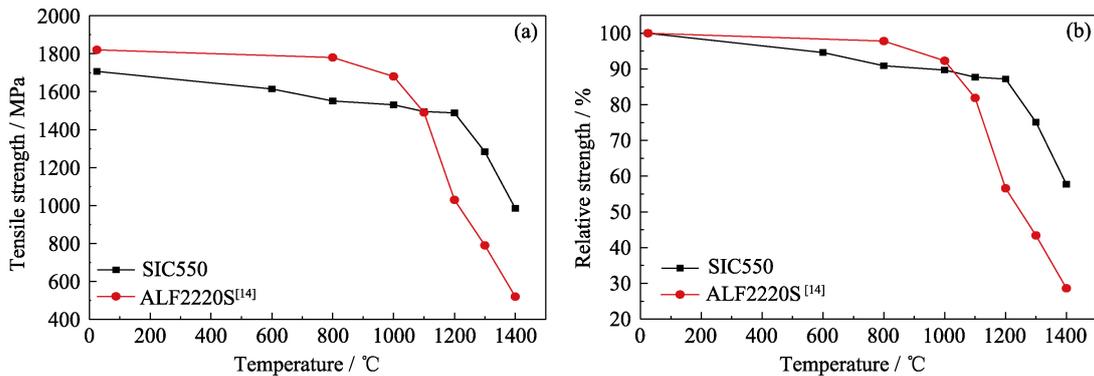


图 4 SIC550 纤维不同温度热处理后单丝的室温拉伸强度(a)和拉伸强度保持率(b)变化曲线及 Jiang 等^[14]报道的 ALF2220S 纤维研究结果

Fig. 4 Room temperature tensile strength (a) and strength retention rate (b) of SIC550 fiber after heat-treatment at different temperatures in contrast to that of ALF2220S fiber reported by Jiang *et al.*^[14]

单丝的室温拉伸强度和强度保持率随热处理温度变化曲线。初始纤维的拉伸强度为 1707 MPa, 随着热处理温度升高, 拉伸强度缓慢降低, 1200 °C 热处理后的拉伸强度为 1488 MPa, 拉伸强度保持率为 87%。当热处理温度升高到 1300~1400 °C, 纤维的拉伸强度明显下降, 1400 °C 热处理后的拉伸强度为 985 MPa, 强度保持率降低到 58%。图 4 还给出了 Jiang 等^[14]研究的日本 Nitivy 公司生产 ALF2220S 纤维 72% Al₂O₃-28% SiO₂ (质量分数) 在不同温度热处理 4 h 后的拉伸强度, ALF2220S 纤维经室温~1100 °C 热处理后主要物相为 γ -Al₂O₃ 和无定形 SiO₂ 两相, 经 1200~1400 °C 热处理后主要物相为莫来石相^[14], ALF2220S 纤维的临界相转变温度(1200 °C) 比 SIC550 纤维(1300 °C) 低约 100 °C。ALF2220S 初始纤维拉伸强度为 1820 MPa, 1000 °C 热处理后的拉伸强度发生轻微下降(1680 MPa), 拉伸强度保持率高达 92%。随着热处理温度升高到 1200 °C 及以上, 拉伸强度出现直线式下降, 1400 °C 热处理后降低至 520 MPa, 拉伸强度保持率仅为 29%^[14]。从 SIC550 和 ALF2220S 纤维热处理后的室温拉伸强度随热处理温度的变化可以看出, SIC550 纤维和 ALF2220S 纤维在临界相转变温度以上热处理后的室温拉伸强度均出现明显下降。影响纤维室温拉伸性能的主要因素有纤维的表面缺陷、晶粒尺寸和内部缺陷(气孔、夹杂物等), 根据公式(2)的 Griffith 方程^[14], 纤维拉伸强度与临界缺陷尺寸成反比关系, 随着热处理温度升高, 纤维晶粒尺寸会随之增大, 因此导致室温拉伸强度逐渐降低。另外, 从纤维的 SEM 照片可以看出, 热处理导致纤维表面逐渐变得粗糙, 特别是在 1300~1400 °C 发生相转变和热腐蚀等引发表面结构演变, 会造成纤维表面缺陷尺寸和缺陷浓度不断增大, 这也是导致纤维热处理后室温

拉伸强度降低的原因。

$$\sigma_f \propto \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi d}} \quad (2)$$

式中, σ_f 、 K_{IC} 和 d 分别为拉伸强度、断裂韧性和引起纤维断裂的临界缺陷尺寸。

为考察纤维的高温拉伸性能, 测试了 SIC550 纤维复丝和单丝的高温拉伸强度。图 5 为初始 SIC550 纤维复丝高温拉伸强度与温度关系曲线, 纤维复丝在 800 °C 的拉伸强度(1036 MPa)与室温拉伸强度比较相近(1092 MPa), 当温度升高到 1000 °C 和 1100 °C, 纤维的拉伸强度分别降低到 893 和 826 MPa, 在 1200~1250 °C, 纤维的高温拉伸强度发生直线下降, 在 1250 °C 的拉伸强度仅为 60 MPa。纤维在 1300 °C 的拉伸强度(267 MPa)明显高于 1250 °C, 继续升高温度到 1350 °C, 纤维的拉伸强度降低到 54 MPa。为分析纤维在 1300 °C 拉伸强度反弹升高的原因, 对在 1250 和 1300 °C 高温拉伸测试后断裂区域样品进行 XRD 分析。如图 6(a)所示, 在 1250 °C 拉伸测试后,

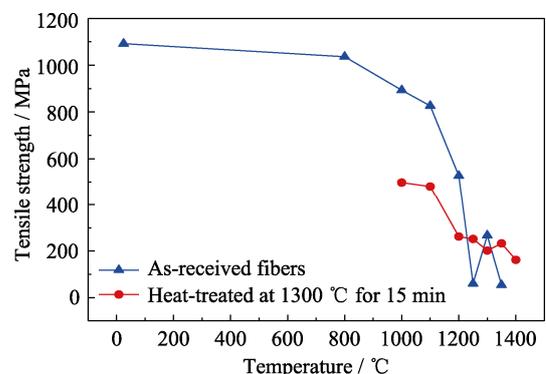


图 5 SIC550 初始纤维复丝的高温拉伸强度及 1300 °C 热处理 15 min 后在 1000~1400 °C 的高温拉伸强度

Fig. 5 High temperature tensile strength of as-received SIC550 multifilament and high temperature tensile strength of SIC550 multifilament after heat-treatment at 1300 °C for 15 min

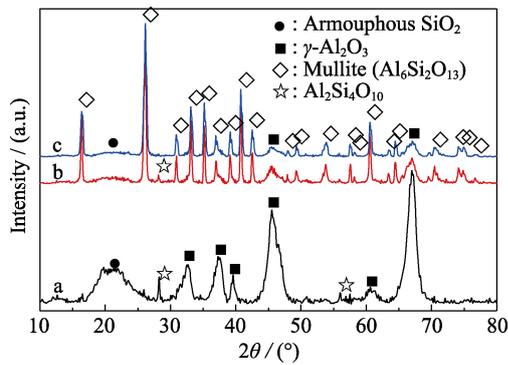


图 6 SIC550 初始纤维在 1250 °C(a)、1300 °C(b)高温拉伸后断裂区样品及在 1300 °C 热处理 15 min 后样品(c)的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the fracture areas of SIC550 fibers after tensile strength test at 1250 °C (a) and 1300 °C (b), and of SIC550 fibers after heat-treatment at 1300 °C for 15 min (c)

纤维还未发生莫来石相转变, 纤维的主要物相为 γ - Al_2O_3 和无定形 SiO_2 相, 以及少量 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 相。1300 °C 拉伸测试后, 纤维以莫来石相为主, 如图 6(b) 所示, γ - Al_2O_3 、无定形和 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 的含量明显减少, 说明初始纤维中的 γ - Al_2O_3 和无定形 SiO_2 在升温到 1300 °C 的高温测试过程中已经明显发生反应生成莫来石。

为减少纤维相变后残余无定形 SiO_2 的含量, 本工作进一步考察了纤维 1300 °C 热处理 15 min 后在 1000~1400 °C 的高温拉伸强度, 如图 5 所示。热处理后纤维在 1250、1350 °C 的高温拉伸强度分别增大到 252 和 233 MPa。1300 °C 热处理 15 min 后样品的 XRD 图谱如图 6(c) 所示, 样品以莫来石相为主, γ - Al_2O_3 和无定形 SiO_2 衍射峰强度有所降低, 而且 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 衍射峰几乎消失, 说明通过 1300 °C 热处理 15 min 可以进一步降低 γ - Al_2O_3 、无定形 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 的含量, 从而提高纤维的高温 (1250~1400 °C) 的拉伸强度。Kumazawa 等^[18]在莫来石陶瓷的高温弯曲强度研究中发现, 陶瓷中的玻璃相对其高温弯曲强度会产生明显不利影响, 研究采用长时间热处理的方法促使晶界玻璃相发生晶化来减少玻璃相含量, 经过 120 h 热处理后, 莫来石陶瓷在 1400 °C 的弯曲强度从 250 MPa 左右提升到近 400 MPa 左右。另外, 热处理后的纤维比初始纤维在 1000~1200 °C 的高温强度出现明显下降, 主要原因在于纤维热处理后生成莫来石相导致晶粒生长, 以及纤维表面因化学反应和热腐蚀等原因引起表面缺陷增加。

为考察纤维热处理对其高温力学性能的影响, 本工作测试了经 1200 °C 热处理 1 h 后的纤维在

1250 °C 的高温拉伸强度 (280 MPa), 比初始纤维在 1250 °C 的高温拉伸强度 (60 MPa) 有了明显提高。图 7 给出了 1200 °C 热处理 1 h 后纤维样品的 TEM 照片, 可以看出, 纤维样品呈多晶结构, 暗场像中的 Al_2O_3 晶粒密度较大, 说明 1200 °C 热处理有利于提高 Al_2O_3 晶粒的结晶度, 样品高分辨图像可以明显观察到有规则晶格条纹的 Al_2O_3 晶粒, 晶粒尺度为 10~30 nm, 因此, 1200 °C 热处理后纤维在 1250 °C 高温拉伸强度显著提高与纤维微结构中的晶粒结晶性改善有关。

在 SIC550 纤维复丝高温拉伸性能研究基础上, 本工作也初步研究了 SIC550 纤维单丝的高温拉伸性能, 图 8 为标距为 40 mm 的 SIC550 纤维单丝高温拉伸强度随温度变化曲线, 纤维单丝在 1000 °C 的高温拉伸强度为 1083 MPa, 是室温拉伸强度 (1380 MPa) 的 78%, 1100 °C 的拉伸强度降低到 883 MPa, 拉伸强度保持率为 64%, 在 1200 °C 的拉伸强度明显下降, 只有 331 MPa, 这主要由于纤维中无定形 SiO_2 相的高温稳定性较差。图 8 还给出了 Almeida 等^[1]报道的标距为 25 mm 的 Nextel 720 和 CeraFib 两种纤维高温拉伸强度, Nextel 720 和 CeraFib 纤维在 1000 °C 的高温拉伸强度分别为

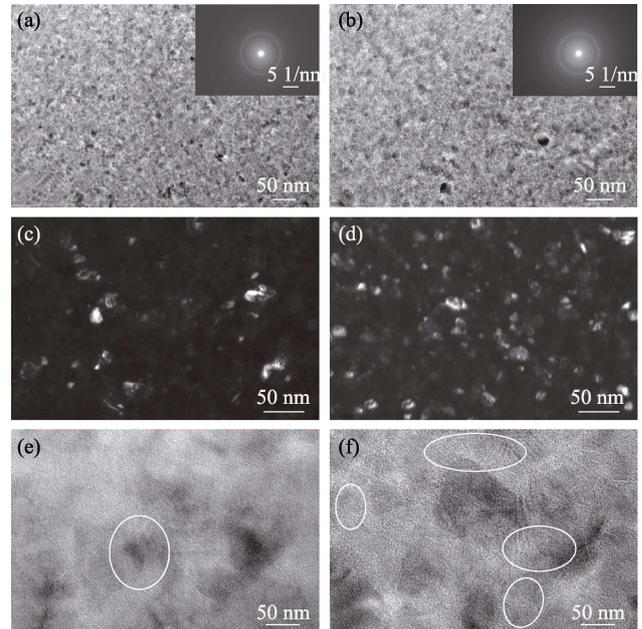


图 7 SIC550 初始纤维在 1250 °C 高温拉伸后断裂区样品(a, c, e)和纤维在 1200 °C 热处理 1 h 后样品(b, d, f)的 TEM 照片, Fig. 7 TEM images for the fracture areas of SIC550 fibers after tensile strength test at 1250 °C (a, c, e), and for SIC550 fiber after heat-treatment at 1200 °C for 1 h (b, d, f)

Bright field images (a, b) with insets in (a or b) showing the corresponding SAD patterns; Dark field images (c, d), and high-resolution images (e, f)

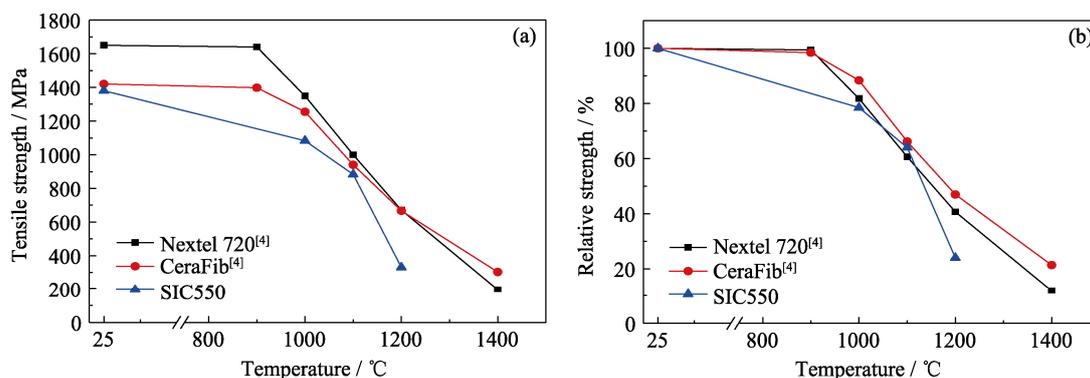


图 8 SIC550 纤维单丝高温拉伸强度(a)和拉伸强度保持率(b)及与 Almeida 等^[4]报道的 Nextel 720 和 CeraFib 纤维性能对比
Fig. 8 High temperature tensile strength (a) and strength retention rate (b) for SIC550 filaments at different temperatures, in contrast to Nextel 720 filaments and CeraFib filaments reported by Almeida *et al.*^[4]

1349 和 1255 MPa, 1100 °C 的拉伸强度分别降低到 1000 和 940 MPa, 拉伸强度保持率分别为 61% 和 66%^[1]。SIC550 纤维在 1100 °C 的高温拉伸强度保持率(64%), 与 Nextel 720 纤维(60%)和 CeraFib 纤维(61%)的相当, 1100 °C 的高温拉伸强度略低于 Nextel 720 和 CeraFib 纤维, 主要原因可能在于纤维不同标距的影响。图 9 给出了 SIC550 纤维不同标距下的室温拉伸强度, 可以看出, 拉伸强度随标距的变化呈现线性降低的趋势, 标距为 40 mm 的样品拉伸强度比标距为 25 mm 的拉伸强度降低约 230 MPa。Wilson 等^[19]对 Nextel 610 和 Nextel 720 纤维在不同标距下拉伸强度的研究也表明, 纤维拉伸强度随着标距增大而降低。当纤维标距增大时, 引发纤维断裂破坏的缺陷浓度随之增加, 临界断裂的缺陷尺寸也会增大, 从而导致纤维拉伸强度随标距的增加而降低。

对比 SIC550 纤维高温拉伸强度和热处理后的室温拉伸强度可以看出, 纤维高温拉伸强度随温度明显下降的临界温度为 1100 °C, 而纤维热处理后强度下降的临界温度为 1300 °C, 主要原因在于纤维高温拉伸断裂与室温拉伸断裂的机制不同。纤

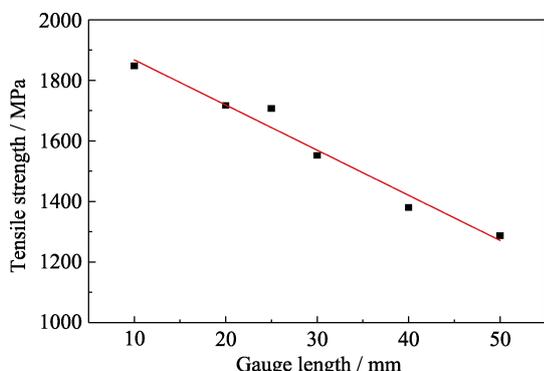


图 9 SIC550 纤维单丝室温拉伸强度随标距长度变化曲线
Fig. 9 Room temperature tensile strength of SIC550 filaments at different gauge lengths

维在高温下拉伸断裂除了与纤维固有的内部缺陷和表面缺陷有关, 还与纤维组分结晶性、高温下结构稳定性密切相关, 通过调控纤维的相组成及其在高温下的结构稳定性, 将有利于改善纤维的高温拉伸性能, 不同热处理温度和时间对纤维高温拉伸性能的影响将会继续深入研究。

3 结论

1) SIC550 纤维在 1200 °C 及以下热处理后的物相和微结构稳定, 主要物相为纳米晶 γ - Al_2O_3 和无定形 SiO_2 , 1200 °C 热处理后纤维单丝的室温拉伸强度和强度保持率分别为 1488 MPa 和 87%。1300 °C 及以上热处理后纤维向莫来石相转变, 相转变及高温热腐蚀导致纤维单丝的室温拉伸强度明显下降。

2) SIC550 纤维复丝从室温至 1100 °C 的高温拉伸强度逐渐下降至 826 MPa, 强度保持率为 80%, 温度升至 1250 °C, 纤维的高温拉伸强度急剧下降到 60 MPa。对纤维在 1300 °C 热处理可通过发生相转变、降低无定形 SiO_2 含量来提高纤维在 1250~1400 °C 的高温拉伸强度。

3) SIC550 纤维单丝在 1000 °C 的高温拉伸强度和强度保留率分别为 1083 MPa 和 78%; 在 1100 °C 的高温拉伸强度为 883 MPa, 考虑到不同标距的影响, SIC550 纤维与 Nextel 720(1000 MPa)和 CeraFib 纤维(940 MPa)的强度接近, SIC550 纤维在 1100 °C 的高温拉伸强度保持率与 Nextel 720 和 CeraFib 的相当(64%左右)。

参考文献:

- [1] 郭景坤. 陶瓷材料科学的几个前沿问题. 中国科学院院刊, 1991, 3: 202-207.
- [2] 郭景坤. 关于陶瓷材料的脆性问题. 复旦学报, 2003, 42(6): 822-827.

- [3] 郭景坤. 纤维补强陶瓷基复合材料的进展. 材料科学与工程, 1989, **2**: 7–13.
- [4] ALMEIDA R S M, TUSHTEV K, CLAUSS B, *et al.* Tensile and creep performance of a novel mullite fiber at high temperatures. *Composites Part A*, 2015, **76**: 37–43.
- [5] ZHANG X S, WANG B, WU N, *et al.* Micro- nano ceramic fibers for high temperature thermal insulation. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(3): 245–256.
- [6] WILSON D M, VISSER L R, High performance oxide fiber for metal and ceramic composites. *Composites: Part A* 2001, **32**: 1143–1153.
- [7] SCHOLZ H, VETTER J, HERBORN R, *et al.* Oxide ceramic fibers via dry spinning process—from lab to fab. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, **17**(4): 1636–1645.
- [8] DELEGLISE F, BERGER M H, JEULIN D, *et al.* Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(5): 569–580.
- [9] LONG X, WU Z, SHAO C, *et al.* High-temperature oxidation behavior of SiBN fibers in air. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(4): 768–777.
- [10] WANG Y, LIU H T, CHENG H F, *et al.* Research progress on oxide/oxide ceramic matrix composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(7): 673–680.
- [11] MA X F, LIN G L, KANG Z, *et al.* Crystallization behavior of hybrid mullite fiber precursors. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(7): 739–743.
- [12] 徐书恒, 刘文胜, 马运柱, 等. 烧结温度对莫来石纤维组织结构和性能的影响. 硅酸盐通报, 2018, **37**(7): 2094–2100.
- [13] ALMEIDA R S M, BERGMULLER E L, EGGERT B G F, *et al.* Thermal exposure effects on the strength and microstructure of a novel mullite fiber. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(5): 1709–1716.
- [14] 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. *Materials Characterization*, 2018, **138**: 120–126.
- [15] REINDERS L, PFEIFER S, KRONER S, *et al.* Development of mullite fibers and novel zirconia-toughened mullite fibers for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(6): 3570–3580.
- [16] T/CBMF 97-2021, 连续氧化物陶瓷纤维单丝的拉伸性能测试方法.
- [17] EN 1007-6:2007 Advanced technical ceramics-Ceramic composites-Methods of test for reinforcement - Part 6: Determination of tensile properties of filaments at high temperature.
- [18] KUMAZAWA T, SUZUKI H. Improvement in sinterability and high-temperature mechanical properties by grain boundary design for high purity mullite ceramics: crystallization of grain-boundary glassy phase. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, **128**(10): 685–692.
- [19] WILSON D M. Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(10): 2535–2542.