

无机酸铝体系氧化铝连续纤维的制备技术研究

贾玉娜¹, 曹旭², 焦秀玲¹, 陈代荣¹

(1. 山东大学 国家胶体材料工程技术研究中心, 济南 250100; 2. 北京空间机电研究所, 北京 100076)

摘要: 作为一种性能优异的耐高温结构增强材料, 氧化铝连续纤维应用广泛, 但其规模化制备流程长, 技术难度大。本研究以自制的铝溶胶和市售硅溶胶为前驱体, 研究了铝溶胶的微观结构和组成, 探讨了溶胶具有优异可纺性的原因。通过溶胶-凝胶结合干法纺丝技术制备了氧化铝基凝胶连续纤维, 纤维长度可达 1500 m 以上, 进一步高温陶瓷化后形成了直径约为 10 μm 、主晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定型 SiO_2 的氧化铝陶瓷连续纤维, 其中在 1100 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 30 min 所制备的纤维单丝平均拉伸强度达到 2.0 GPa。微观结构分析表明陶瓷纤维结构致密, 其中粒度仅为 10~20 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒均匀分布于无定型 SiO_2 中, 使纤维表现出优异的力学性能。该制备过程绿色简单可控, 具有产业化应用前景。进一步对氧化铝连续纤维的耐高温性能进行了分析, 结果表明氧化铝连续纤维可在 1000 $^\circ\text{C}$ 长时间使用, 短时使用温度可达 1300 $^\circ\text{C}$ 。

关键词: 氧化铝连续纤维; 溶胶-凝胶法; 铝溶胶; 干法纺丝

中图分类号: TB321 文献标志码: A

Preparation of Alumina Ceramic Continuous Fibers with Inorganic Acidic Aluminum Sol as Precursor

JIA Yuna¹, CAO Xu², JIAO Xiuling¹, CHEN Dairong¹

(1. National Engineering Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, Beijing 100076, China)

Abstract: As a high-temperature-resistant structural reinforcement material with excellent performance, alumina continuous fiber has been widely used in various fields. However, its large-scale preparation is still a great challenge due to the technical difficulty. Herein, the alumina continuous fibers were prepared using self-made aluminum sol and commercially available silica sol as precursors, in which the microstructure and composition of aluminum sol were studied to reveal their excellent spinnability. Preparation of alumina-based gel continuous fibers with length longer than 1500 m was realized by Sol-Gel combined dry spinning technology. After calcination at 1100 $^\circ\text{C}$ for 30 min, the continuous ceramic fiber composed of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous SiO_2 with the diameter and mean tensile strength of 10 μm and 2.0 GPa was successfully obtained. Microstructure analyses revealed high relative density of the ceramic fibers, in which the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocrystals with size of 10–20 nm uniformly distributed in amorphous SiO_2 , resulting in excellent mechanical properties. This preparation process is environment-friendly, simple and controllable, showing great potential in practical application. The test for high temperature resistance revealed that the alumina continuous fiber

收稿日期: 2023-03-27; 收到修改稿日期: 2023-05-19; 网络出版日期: 2023-05-22

基金项目: 中国航天科技航天进入减速与着陆技术实验室开放基金 (EDL9092122)

Fund of Laboratory of Aerospace Entry, Descent and Landing Technology (EDL9092122)

作者简介: 贾玉娜 (1976–), 女, 高级工程师. E-mail: jiyuna@sdu.edu.cn

JIA Yuna (1976–), female, senior engineer. E-mail: jiyuna@sdu.edu.cn

通信作者: 陈代荣, 教授. E-mail: cdr@sdu.edu.cn

CHEN Dairong, professor. E-mail: cdr@sdu.edu.cn

can work for a long time at 1000 °C while it can endure as high as 1300 °C for a short-time service .

Key words: alumina ceramic continuous fibers; Sol-Gel technology; aluminum sol; dry spinning

氧化铝陶瓷连续纤维是一种性能优良的耐高温绝热材料和结构增强材料,具有高熔点、高拉伸强度、高模量以及与金属、陶瓷基体相容性好等特点,常被用于航空航天等领域^[1-2]。随着科技的发展和对抗备性能要求的不断提高,各国对高性能氧化铝陶瓷连续纤维的需求日益迫切,但由于涉及航空航天等敏感领域,美、日等发达国家一直对我国实行技术封锁和产品禁运,这严重制约了我国相关高科技领域的发展,因此氧化铝连续纤维制备技术的研发对我国各领域的发展均具有重要的意义^[3-4]。

氧化铝陶瓷连续纤维的制备方法主要包括熔融法、淤浆纺丝法、预聚合法、基体纤维浸渍溶液法和溶胶-凝胶法^[5]。其中溶胶-凝胶法是目前制备氧化铝连续纤维的主要方法,将溶胶-凝胶法与干法纺丝技术结合,可制备均一性好、纯度高、力学性能优异的氧化铝连续纤维^[6]。溶胶-凝胶法制备氧化铝连续纤维主要包括以下步骤:(1)将铝的有机或无机化合物溶于水或其它溶剂中,加入催化剂后进行水解、聚合形成溶胶,加入一定量的纺丝助剂,浓缩后得到可纺性前驱体溶胶;(2)通过干法纺丝技术进行纺丝,纺丝过程中溶胶转变为凝胶纤维;(3)通过高温热处理使凝胶纤维转变为陶瓷纤维^[7]。

在溶胶-凝胶过程中,可纺性前驱体溶胶的控制合成是制备高性能氧化铝陶瓷连续纤维的关键,其中常用的可溶性铝源包括异丙醇铝、氯化铝、硝酸铝以及羧酸铝等^[8]。虽然所用溶剂和原料不同,但通过控制反应物的水解缩聚过程均可形成线性聚合粒子,最终获得具有可纺性的溶胶。如 Okada 等^[8]以水为溶剂,以异丙醇铝、硝酸铝、氯化铝或铝粉为铝源,正硅酸乙酯或二氧化硅气溶胶粉末为硅源,通过溶胶-凝胶法制备莫来石纤维;3M 公司^[9-10]以羧酸铝与硅溶胶为原料,通过溶胶-凝胶结合干法纺丝制备出系列氧化铝陶瓷连续纤维。美国 3M 公司已经形成了系列氧化铝连续纤维产品,日本住友公司也实现了部分氧化铝连续纤维的产业化,但我国对于氧化铝纤维的研究起步较晚,目前还处于研发阶段。为了实现系列氧化铝连续纤维的国产化,针对氧化铝连续纤维用溶胶前驱体以及纤维陶瓷化过程中的物相演变及微观结构控制还需要开展很多基础工作。

基于氧化铝连续纤维的研究现状,本研究提出了一种新的铝溶胶制备方法,以六水合氯化铝、氨

水为原料制备了铝溶胶,与硅溶胶混合后,经老化合成可纺性溶胶,通过干法纺丝和高温煅烧制备了氧化铝陶瓷连续纤维,并对其力学性能进行了分析。

1 实验方法

1.1 纤维的制备

实验主要原料为六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水,以上试剂均为分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司;硅溶胶(30%(质量分数),原始粒径 12 nm,金属含量 ≤ 240 mg/L)购于上海甄准生物科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)购于巴斯夫股份公司(BASF SE);实验用水为去离子水。

将六水合氯化铝溶于水中,在不断搅拌条件下加入氨水生成难溶于水的氢氧化铝,对氢氧化铝进行离心分离,并用去离子水将 NH_4Cl 清洗干净后重新分散在水中;在搅拌条件下,按照 $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : (0.15 \sim 0.50)$ 的比例向氢氧化铝分散液中加入氯化铝,室温下搅拌至形成透明的铝溶胶。

将铝溶胶置于烧杯中,磁力搅拌下加入硅溶胶并混合均匀,各组分比例为 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{SiO}_2) = 72 : 28$,继续搅拌 2~3 h,得到透明的硅铝混合溶胶,再加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮纺丝助剂,搅拌均匀。在 30 °C、0.095 MPa 的条件下将混合溶胶老化浓缩至适当黏度,可得具有可纺性的硅铝前驱体溶胶。

对可纺性溶胶进行干法纺丝,制得氧化铝凝胶纤维,然后在一定条件下进行煅烧和陶瓷化,形成氧化铝陶瓷连续纤维。

1.2 表征

使用 Avance m HD 型核磁测试仪分析铝溶胶中铝胶粒的聚合状态;通过 Nano ZS 型粒度电位仪测定溶胶中胶粒的粒径分布;通过流变仪(MCR302 型)测定溶胶的流变性能;通过热重-差示扫描量热分析仪(Netzsch STA449F3 型)表征凝胶纤维的热分解和相转变过程;通过 Gatan 695 离子减薄仪对纤维进行切片;通过 Hitachi SU8010 冷场发射扫描电子显微镜和 FEI Talos F200 场发射透射电子显微镜观察纤维的微观结构;利用 Rigaku D/Max 2200PC 型 X 射线粉末衍射仪对样品的物相结构进行表征;采用纤维强力拉伸仪(XG-1A,上海新纤仪器公司)测

试陶瓷纤维的力学性能, 测试条件为: 夹持距离 10 mm, 拉伸速度 5 mm/min, 负荷范围 0~0.50 N, 每批测试 20 根纤维, 通过纤维截面积和拉伸强力计算其拉伸强度和模量。纤维密度采用排水法测量, 具体步骤参照 GB/T 34520.3—2017《连续碳化硅纤维测试方法第 3 部分: 线密度和密度》7.1 方法 A 液体置换法。

2 结果与讨论

2.1 可纺丝溶胶的性质

新制备的氢氧化铝和氯化铝反应形成铝溶胶, 反应过程中酸根逐渐与铝配位, 铝的聚合度逐渐降低, 最终形成的透明溶胶中含有多种聚合态的铝。 ^{27}Al 核磁是检测溶胶中铝存在形式的主要手段之一, 如图 1(a)所示, ^{27}Al 核磁谱图中在 $\delta=0.75$ 和 63.5 处有两个较强的信号, 分别对应于铝单体以及 Al_{13} 胶粒, 另外位于 $\delta=5.10$ 处的信号则归属于铝的二聚体、三聚体等低聚物^[11-12]。 ^{27}Al 核磁结果表明, 溶胶中的铝主要以铝离子和 Al_{13} 胶粒的形式存在, 并含有少量铝的低聚物。从图 1(a)还可以看出, 随着酸量增大, Al_{13} 胶粒含量减少, 铝离子含量增加, 同时出现少量的铝低聚物, 说明 Al_{13} 胶粒的形成与体系的酸度密切相关, 同时受反应温度和浓度的影响。

Al_{13} 胶粒的中心为 AlO_4 四面体, 壳层为 12 个 AlO_6 八面体, 具有 24 个活性 $\text{Al}-\text{OH}$ 。 Al_{13} 胶粒的活性 $\text{Al}-\text{OH}$ 对溶胶的可纺性具有至关重要的作用^[11]。这些 $\text{Al}-\text{OH}$ 可以与加入的硅溶胶和聚乙烯吡咯烷酮中的羟基缩合形成线性无机高分子链, 从而使溶胶具备可纺性。实验对 Al_{13} 胶粒和铝单体相对含量不同的铝溶胶的成丝性进行了表征, $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3)=1 : (0.20\sim 0.40)$ 时, 溶胶具有成丝性, 并在

该比例为 1:0.35 时, 成丝性达到最佳, 表明溶胶中 Al_{13} 胶粒或铝离子过多都不利于溶胶成丝, 只有当 Al_{13} 和铝离子相对含量适宜时溶胶才具有成丝性, 这与薛明俊等^[13]的研究结果一致。从图 1(b)可以看出, 铝溶胶与硅溶胶、PVP 溶液混合后, 复合溶胶中胶粒的体积、数量均呈泊松分布, 胶粒粒径集中在 20~120 nm, 无团聚的大颗粒, 说明复合溶胶中的铝胶粒和硅胶粒具有很好的相容性, 分散均匀。

作为一种高分子聚合物, 聚乙烯吡咯烷酮能够显著改善溶胶的可纺性, 提高溶胶的拉伸比, 拉伸比适宜有利于获得直径较小的凝胶纤维, 最终形成致密的高强度陶瓷纤维。实验结果表明, 当聚乙烯吡咯烷酮的加入量小于 7% 时, 黏度较低条件下溶胶成丝性较差, 而黏度较高条件下, 溶胶拉伸比小, 形成的凝胶纤维直径粗、断丝多, 纤维连续性差; 当聚乙烯吡咯烷酮的加入量超过 9% 时, 凝胶纤维在后期煅烧处理过程中, 有机物分解逸出较多的气体, 导致纤维内部存在孔隙, 进而影响纤维的力学性质。当聚乙烯吡咯烷酮的加入量为 8% 时, 可形成可纺性良好的溶胶, 进一步通过干法纺丝制备出直径均匀、连续性好的凝胶纤维。

为了进一步研究溶胶的成丝性, 测试了不同固含量溶胶的流变性能, 结果如图 2(a)所示。溶胶的表观黏度随着剪切速率增加而下降, 呈现“剪切变稀”现象。当溶胶固含量为 25% 时, 黏度较小, 在低剪切速率区, 黏度随剪切速率增大基本保持不变, 这是第一牛顿区; 随着剪切速率增大, 溶胶的黏度减小, 这属于切力变稀的非牛顿流体。随着固含量增大, 溶胶的表观黏度也随之增大, 但是第一牛顿区逐渐缩小, 随剪切力增大黏度变稀的区域增大, 溶胶更趋向于非牛顿流体。产生这种现象的

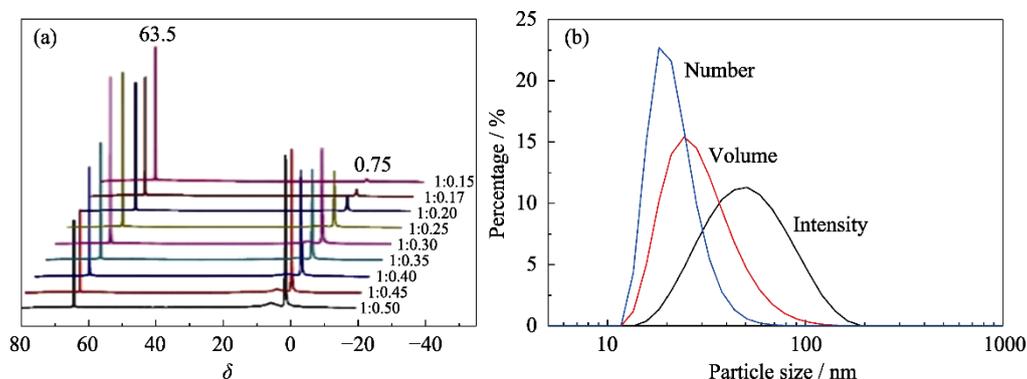


图 1 不同 $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3)$ 的铝溶胶的 ^{27}Al 核磁谱(a)和 $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3)=1:0.35$ 时, 复合溶胶的粒径分布曲线(b)

Fig. 1 (a) ^{27}Al NMR spectra of aluminum sol prepared with different $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3)$ and (b) particle size distributions of hybrid sol with $n(\text{Al}(\text{OH})_3) : n(\text{AlCl}_3)$ at 1:0.35

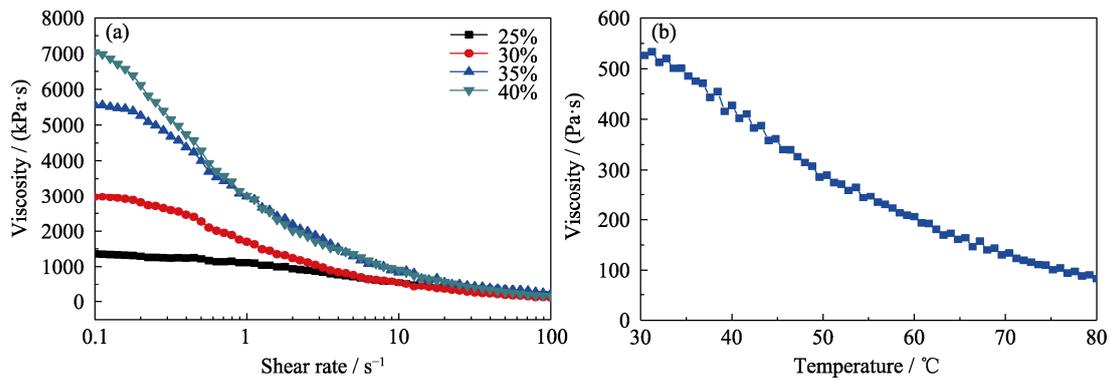


图 2 溶胶的流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of sol

(a) Apparent viscosities of the sol with different solid contents as a function of shear rate, and
(b) relationship between apparent viscosity of spinnable sol and temperature

主要原因是: 溶胶在剪切力的作用下处于不断解体与重建的动态平衡中, 即被破坏的缠结点瞬时可以获得重建, 缠结点具有瞬变性质, 体现高聚物瞬变的拟网络结构, 符合网络结构理论^[14]。当剪切作用力增大时, 溶胶中的铝、硅胶粒间的缠结逐渐打开, 缠结点数量不断减少, 胶粒间作用力减弱, 溶胶的流动性提高, 表观黏度下降。由图 2(a)还可以看出, 在较高剪切速率下, 可纺丝溶胶的表观黏度变化较小。为了保证凝胶在纤维制备过程中的稳定性, 减少纺丝过程引起的波动, 应将剪切速率控制在一定范围内, 即保持纺丝过程中进料速度、纺丝速率及管道和喷丝板孔径等参数一致。本实验中所用可纺丝溶胶的固含量为 35%~37%, 若固含量太低, 经过剪切溶胶易在喷丝板面形成胶滴, 若固含量太高, 则不宜拉伸形成直径较细的连续纤维。图 2(b)为剪切速率为 10 s⁻¹时纺丝溶胶的表观黏度随温度的变化曲线, 随着温度升高, 溶胶中胶粒运动的能量增加, 胶粒间作用力减小, 溶胶的流动性增强, 黏度也随之降低。由于可纺丝溶胶的黏度受温度的影响, 在纺丝过程中需要严格控制溶胶温度, 避免温度变化引起黏度波动, 本实验中溶胶的温度控制在 (25±3) °C。

2.2 凝胶纤维陶瓷化

以可纺性溶胶为前驱体, 在一定温度和湿度下通过干法纺丝技术制备凝胶纤维, 纤维长度可以达到 1500 m 以上。图 3 为凝胶纤维的扫描电镜照片, 从图中可以看出, 凝胶纤维直径均匀, 约为 15~17 μm, SEM 放大照片显示纤维由纳米颗粒构成, 颗粒排列致密, 纤维表面光滑、无孔洞, 为获得致密的陶瓷纤维奠定了良好的基础。

为探究凝胶纤维中存在的基团及其结合方式, 对纤维进行红外光谱表征, 结果如图 4(a)所示。位

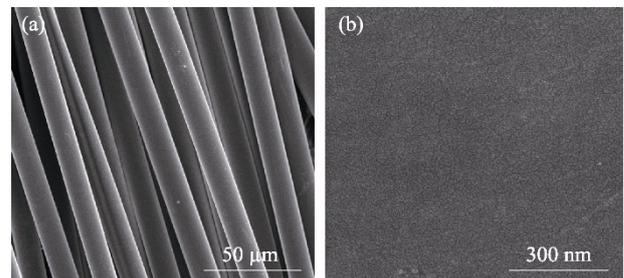


图 3 凝胶纤维的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of the gel fibers

(a) Overview; (b) Fiber's surface

于 3000~3670 cm⁻¹ 处的强峰归属于凝胶中羟基的伸缩振动, 并与位于 2800~3000 cm⁻¹ 的聚乙烯吡咯烷酮中 C-H 伸缩振动重叠到一起, 其中 3000~3300 cm⁻¹ 处的宽吸收带主要来源于体系中的游离水和配位水的羟基振动, 大量氢键使其吸收峰明显宽化, 而 3600 cm⁻¹ 处相对尖锐的吸收峰则对应于与铝、硅原子结合的羟基。样品在 1200~1700 cm⁻¹ 之间有两个尖锐的强吸收峰, 分别位于 1380 和 1680 cm⁻¹, 其中 1380 cm⁻¹ 处对应 -CH₂、-CH₃ 的特征吸收峰, 而 1680 cm⁻¹ 处对应 -C=C 的吸收峰。波数小于 1000 cm⁻¹ 的红外吸收主要来源于不同状态的 Al-O 的伸缩振动和弯曲振动, 而位于 1124 cm⁻¹ 处的吸收峰则对应于 Si-O 键的振动^[14,17]。随着煅烧温度升高, 凝胶纤维中的水分逐渐挥发, 纺丝助剂逐渐分解。当煅烧温度为 500 °C 时, 红外谱图中 2800~3000 cm⁻¹ 以及 1200~1700 cm⁻¹ 处的吸收峰均基本消失, 说明在此温度下凝胶纤维中的游离水、配位水均已挥发, 同时有机助剂也完全被氧化分解, 但 3600 cm⁻¹ 处还存在吸收峰说明凝胶纤维中还存在部分与 Al、Si 结合的羟基。同时, 由于配位水和部分羟基挥发, 位于 1000 cm⁻¹ 以下的 Al-O 振动峰的位置发生了明显变化。进一步提高煅烧温度至 800 和 1000 °C, 红外

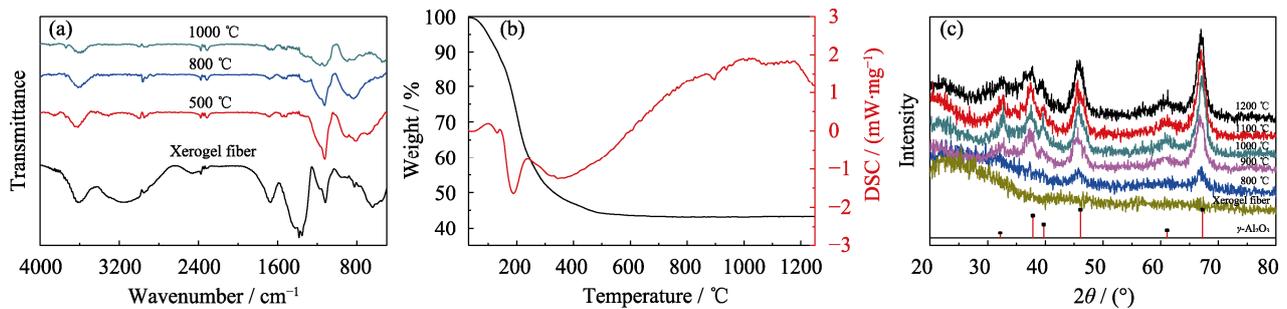


图 4 凝胶纤维的红外谱图(a)、热分析(TG-DSC)曲线(b)和不同温度煅烧后纤维的 XRD 图谱(c)

Fig. 4 FT-IR spectra (a), TG-DSC curves (b) of the gel fibers, and (c) XRD patterns of the fibers calcined at different temperatures

谱图中羟基振动峰的强度继续减弱, 但 Al-O 和 Si-O 振动峰的位置不再发生明显变化, 说明在此温度区间硅铝原子的配位环境基本保持稳定。

红外分析结果说明凝胶纤维中存在大量的水、有机物以及羟基, 这些物质在陶瓷化之前会挥发分解, 为获得致密的陶瓷纤维, 有必要对凝胶纤维的热失重过程进行分析。图 4(b)的热重结果表明, 凝胶纤维在 550 °C 以下发生连续快速的失重, 失重量约为 57%, 主要归因于纤维中游离水、结合水、酸根、羟基挥发以及聚乙烯吡咯烷酮分解, 同时在 400 °C 存在明显的吸热峰, 这与红外分析结果一致; 在 550~1000 °C 之间, 纤维失重约 1%, 主要是由颗粒之间羟基缩合引起, 900 °C 处的吸热峰对应于 γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-0425) 的形成。XRD 分析表明凝胶纤维为无定型结构, 800 °C 开始发生无定型氧化铝向 γ -Al₂O₃ 的转变, 在 900 °C 时形成结晶性较好的 γ 相, 并随温度升高结晶度逐渐提高, 当煅烧温度达到 1000 °C 时形成结晶度较高的 γ -Al₂O₃, 此时纤维由结晶相 γ -Al₂O₃ 和无定型 SiO₂ 组成。煅烧温度进一步提高到 1200 °C, 纤维物相组成保持稳定 (图 4(c))。

凝胶纤维在煅烧过程中, 游离水、结合水和有机物挥发分解过快易破坏纤维结构, 导致纤维中形成缺陷, 而在高温下随着纤维中结晶相的形成及陶瓷化, 晶粒易长大, 这些都会降低陶瓷纤维力学性能^[3,15]。根据凝胶纤维的 IR、TG-DSC 以及 XRD 分析, 确定纤维的煅烧工艺条件为: 首先将纤维以 1~3 °C/min 的速度升温至 550 °C, 并在此温度下保持 1 h, 该阶段较慢的升温速度可减缓气体的产生, 避免大量气体快速逸出破坏纤维结构; 然后以 5~8 °C/min 的速度升温至 1000~1200 °C, 并保温 30 min, 避免纤维中晶粒过大影响纤维性能。由图 5 可见, 经 1000 °C 高温煅烧后, 纤维直径收缩至约 10 μ m, 结构致密, 无裂纹, 从纤维表面的高倍 SEM 照片可以

观察到大量纳米颗粒, 表明此时纤维中的氧化铝虽然转变为结晶相, 但未发生明显陶瓷化。煅烧温度升高至 1100 °C, 纤维仍保持致密的纳米结构, 颗粒之间不存在明显界限, 说明形成了陶瓷纤维。但 1200 °C 煅烧后, 构成纤维的晶粒长大, 且内部出现孔隙, 这种晶粒长大易降低纤维强度^[16]。

陶瓷纤维强度主要取决于其致密性和构成纤维的晶粒粒度。纤维晶粒越小, 则晶界越多, 根据 Hall-Petch 理论, 晶界对滑移具有阻碍作用, 则材料的强度较高。另外, 纤维越致密, 纤维中裂纹的数量和尺寸则越小, 根据 Griffith 裂纹理论可知, 纤维中裂纹越小, 越不容易断裂。实验测试了不同温度煅烧制备纤维的密度和强度, 结果如表 1 所示。结果表明, 随煅烧温度升高, 纤维中 γ -Al₂O₃ 的结晶粒度缓慢增大, 纤维密度和强度逐渐提高, 1100 °C 时达到 2.95 g/cm³, 此时纤维强度也达到最大值(2.0 GPa); 但进一步升高温度又导致纤维密度和强度降低。这主要是由于低温下纤维结晶度较低, 且致密性不高, 当煅烧温度过高时纤维内部晶粒长大, 且晶粒之间形成孔隙, 造成最终纤维强度降低, 甚至断裂^[16]。因此在纤维生产过程中, 如何获得细小且均匀的晶粒, 并保证晶粒之间致密排列, 减少微裂纹是获得力学性能良好的陶瓷纤维的关键^[17]。

为进一步分析氧化铝连续纤维的微观结构, 采用包覆的方式对纤维束进行离子剪薄, 获得陶瓷纤维薄片(图 6(a)左插图), 利用高分辨透射电子显微镜进行分析。纤维在高分辨透射电镜下的选区电子衍射(图 6(a)右插图)显示出明亮的衍射环, 分别对应于 γ -Al₂O₃ 的(440)、(400)、(311)、(220)晶面, 说明纤维具有多晶结构, 并且结晶度较高。图 6(b)给出了所选区域的高分辨透射电子显微镜照片, 可以观察到氧化铝晶粒的尺寸约为 10~20 nm, 均匀分布在非晶态的二氧化硅中, 0.230 nm 的晶格间距对应 γ -Al₂O₃ 的(222)晶面, 清晰的晶格条纹进一步证明

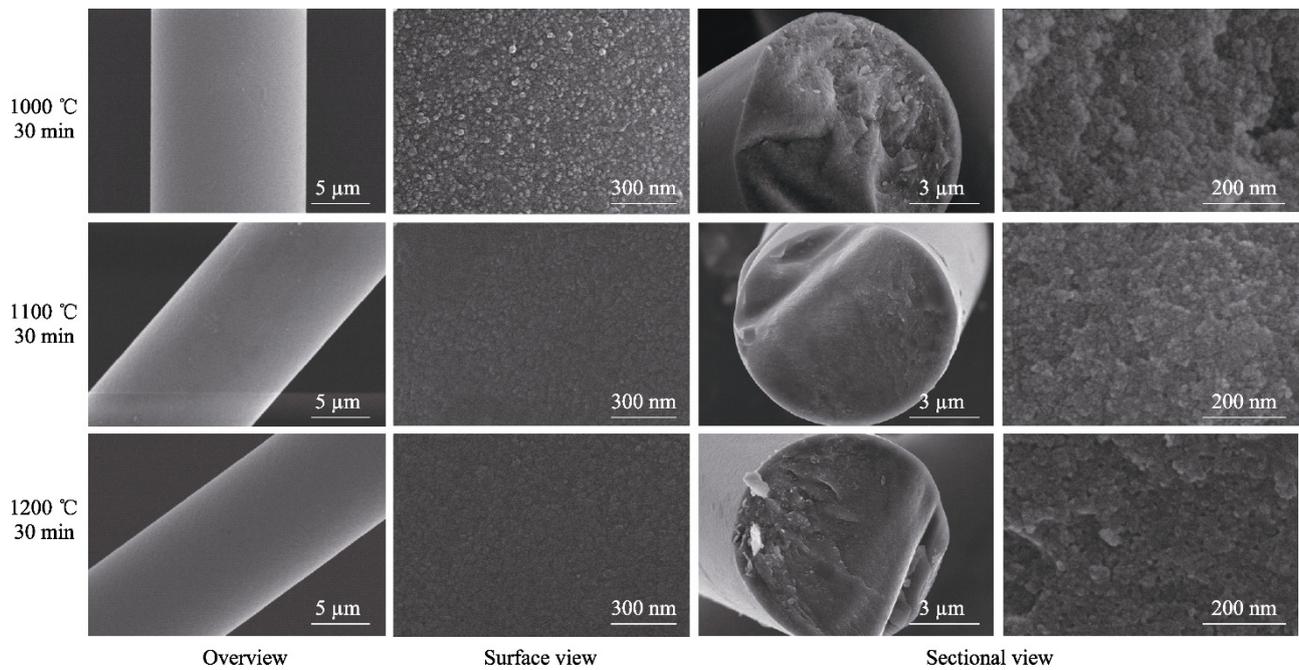


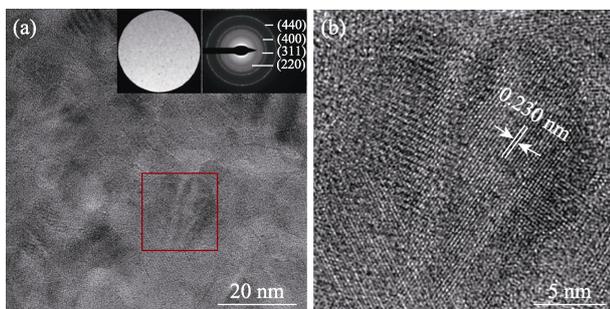
图 5 不同温度煅烧后的纤维全貌、表面和截面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of surfaces and cross sections of the fibers calcined at different temperatures

表 1 不同煅烧温度所制备纤维的密度及强度

Table 1 Densities and strengths of fibers calcined at different temperatures

Calcination conditions	Tensile strength/GPa	Cv of tensile strength/%	Density/(g·cm ⁻³)	Crystalline size/nm	Phase composition
900 °C/30 min	1.5	12.33	2.86	9.80	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1000 °C/30 min	1.6	11.26	2.91	10.36	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1100 °C/30 min	2.0	12.68	2.95	10.77	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1200 °C/30 min	1.4	12.17	2.85	11.63	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous

图 6 氧化铝陶瓷连续纤维的 TEM(a)和高分辨 TEM(b)照片
Fig. 6 TEM (a) and high resolution TEM (b) images of alumina ceramic continuous fiber with insets in (a) showing low magnification image and SAED pattern of the fiber

形成了高结晶度的 γ -Al₂O₃, 结晶态的 γ -Al₂O₃ 晶粒和非晶态的二氧化硅之间结合紧密, 形成了致密的陶瓷结构, 这也是纤维断裂强度高的根本原因。

2.3 氧化铝连续纤维的耐高温性能

耐高温是影响氧化铝连续纤维应用的关键因素, 也是其最引人关注的性能指标之一。实验分别研究了 1100 °C/30 min 煅烧制备的纤维在不同温度下的

短时耐温性和 1000 °C 下的长时耐温性。首先将纤维置于高温炉中, 以 5 °C/min 的升温速度分别升温到设定温度并保温一定时间, 然后随炉降至室温后取出, 进行性能测试。如图 7(a)所示, 经过 1000、1100 和 1200 °C 保温 1 h 后, 氧化铝纤维的物相组成仍然为 γ -Al₂O₃ 和非晶态二氧化硅, 且构成纤维的 γ -Al₂O₃ 晶粒尺寸也未明显长大; 1300 °C/0.5 h 耐温实验后纤维中非晶态的二氧化硅和氧化铝发生反应生成了莫来石晶相, 但是仍然存在 γ -Al₂O₃, 此时纤维中莫来石、 γ -Al₂O₃ 和非晶态二氧化硅共存; 1400 °C/0.5 h 耐温实验后, 非晶态的二氧化硅和氧化铝完全反应转化为莫来石, 此时纤维的强度快速降低。图 7(b)显示, 即使在 1000 °C 下保温 40 h, 氧化铝陶瓷连续纤维中 γ -Al₂O₃ 对应的衍射峰强度与宽度仍未发生明显变化, 说明该纤维在 1000 °C 长期使用可保持物相组成的稳定。

纤维的力学性能与其微观结构密切相关。研究表明, 经过 1000 °C/1 h、1100 °C/1 h 和 1200 °C/1 h 耐温实验后, 氧化铝纤维保持较好的连续性和一致

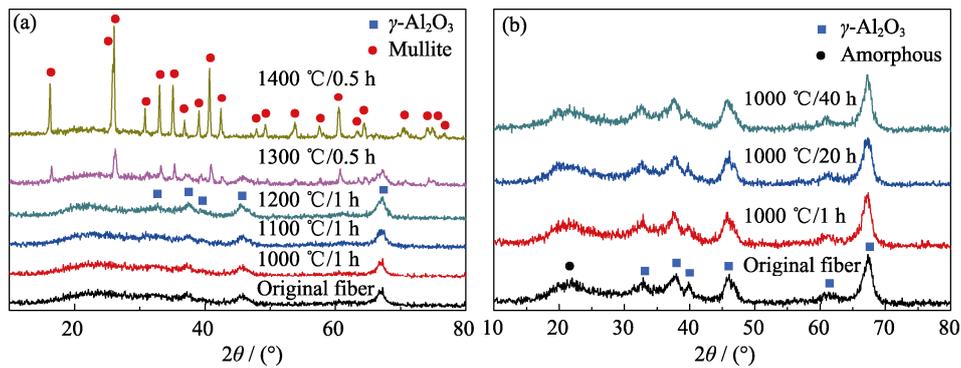


图 7 不同条件热处理后氧化铝连续纤维的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of alumina continuous fibers after heat-treatment under different conditions

表 2 不同条件热处理后氧化铝连续纤维的力学性能

Table 2 Mechanical properties of alumina continuous fibers after heat treatment under different conditions

Calcination conditions	Shrinkage ratio of diameter/%	Tensile strength/GPa	Cv of tensile strength/%	Retention rate/%	Phase composition
Original fiber	—	2.035	13.70	—	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1000 °C/1 h	0	2.002	12.89	98.38	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1100 °C/1 h	0	1.933	13.01	94.99	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1200 °C/1 h	0.82	1.842	14.02	90.52	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1300 °C/0.5 h	1.95	1.579	14.57	77.59	Mullite + γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1400 °C/0.5 h	2.36	0.419	15.03	20.59	Mullite
1000 °C/20 h	0.28	1.926	13.24	94.64	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous
1000 °C/40 h	1.66	1.857	13.95	91.25	γ -Al ₂ O ₃ + amorphous

性, 纤维直径均匀, 仍在 10 μm 左右, 表面光滑, 没有明显的裂纹及孔洞, 纤维的横截面照片表明纤维微观结构致密, 组成纤维的晶粒细小, 没有明显的晶粒长大。经过 1300 °C/0.5 h 耐温实验后, 虽然纤维中形成了部分莫来石相, 但纤维直径及表面和截面微观结构均未发生明显变化, 这是由于该条件下只有少量氧化铝和二氧化硅反应形成莫来石, 纤维中仍存在大量非晶态的二氧化硅和 γ -Al₂O₃。但是经过 1400 °C/0.5 h 耐温实验后, 纤维完全转变为莫来石, 高倍 SEM 照片表明构成纤维的晶粒长大至微米级, 晶粒之间出现明显的孔洞, 纤维致密性降低(图 S1, 补充材料)。氧化铝和二氧化硅反应形成莫来石的温度与其反应活性有关, 一般来说, 胶粒粒度较小会降低形成温度。1000 °C 下的长时耐温性能测试结果表明, 即使在 1000 °C 热处理 40 h, 纤维仍然保持致密的微观结构, 构成纤维的晶粒未明显长大(图 S2, 补充材料)。以上结果说明, 纤维热稳定性较好, 适合应用于耐高温环境。

力学性能等测试结果(表 2)表明, 经过 1000、1100 和 1200 °C 保温 1 h 后, 纤维的直径几乎没有发生变化, 强度保留率分别为 98.38%、94.99% 和 90.52%; 1300 °C/0.5 h 耐温实验后, 由于开始形成

莫来石晶相, 纤维强度明显下降, 保留率为 77.59%; 1400 °C/0.5 h 耐温实验后, 纤维强度急剧下降, 保留率仅为 20.59%, 这是由于纤维中的氧化铝和二氧化硅完全反应形成微米级的莫来石, 并且纤维中出现孔洞, 因此氧化铝陶瓷连续纤维在 1300 °C 的高温下只能短时使用。1000 °C 下的长时耐温实验结果表明, 虽然纤维的单丝强度随热处理时间延长有所下降, 但即使在 1000 °C 下热处理 40 h 后, 纤维强度保留率仍可以达到 91.25%, 说明所制备的氧化铝连续纤维可在 1000 °C 下长时间使用。

3 结论

以自制的铝溶胶和市售硅溶胶为前驱体, 通过溶胶-凝胶结合干法纺丝技术制备了长度 1500 m 以上的氧化铝基连续凝胶纤维, 经高温煅烧和陶瓷化形成了高强度氧化铝连续纤维。结果表明: 所制备的铝溶胶主要含有铝单体、Al₁₃ 及部分铝的低聚体, 在聚合过程中添加适量纺丝助剂, 有利于形成连续凝胶纤维。1100 °C/30 min 高温煅烧后形成了结构致密的由 γ -Al₂O₃ 纳米晶和非晶态 SiO₂ 组成的氧化铝陶瓷连续纤维, 纤维平均直径为 10 μm , 平均强

度可达 2.0 GPa。纤维制备过程可控性强, 环境友好, 易于规模化生产。耐温性研究表明, 氧化铝陶瓷连续纤维经 1000 °C/40 h 耐热实验后单丝强度保留率为 91.25%, 1300 °C/0.5 h 后纤维单丝强度保留率为 77.59%, 说明纤维在 1000 °C 下可长时使用, 短时使用温度可达 1300 °C, 是一种优良的耐高温增强材料, 在金属基及陶瓷基复合材料领域具有广阔的应用前景。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230153> 查看。

参考文献:

- [1] VOLKMANN E, TUSHTEV K, KOCH D, *et al.* Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites: mechanical performance and effects of heat treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, **68**: 19.
- [2] ALMEIDA R S M, BERGMÜLLER 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.
- [3] CHEN X, GU L. The Sol-Gel transition of mullite spinning solution in relation to the formation of ceramic fibers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **46**(1): 23.
- [4] 焦健, 陈明伟. 新一代发动机高温材料—陶瓷基复合材料的制备、性能及应用. *航空制造技术*, 2014(7): 62.
- [5] 陈代荣, 周新贵, 朱陆益, 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. *现代技术陶瓷*, 2018, **39**(3): 151.
- [6] 曹峰, 李效东, 冯春祥, 等. 连续氧化铝纤维制造、性能与应用. *宇航材料工艺*, 1999, **6**: 6.
- [7] SCHAWALLER D, CLAUß B, BUCHMEISER M R. Ceramic filament fibers—a review. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2012, **297**(6): 502.
- [8] OKADA K, YASOHAMA S, HAYASHI S, *et al.* Mullite long fibres prepared by Sol-Gel method using water solvent systems. *Key Engineering Materials*, 1997, **132–136**: 1946.
- [9] Committee on Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites National Materials Advisory Board, Commission on Engineering and Technical Systems National Research Council. *Ceramic Fibers and Coatings*. National Academy Press, Washington D C. 1998.
- [10] 王涛平, 沈湘黔, 刘涛. 氧化物陶瓷纤维的制备及应用. *矿冶工程*, 2004(1): 72.
- [11] CASEY W H. Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical Reviews*, 2006, **106**(1): 1.
- [12] SHAFRAN K, DESCHAUME O, PERRY C C. High-temperature speciation studies of Al-ion hydrolysis. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(10): 836.
- [13] 薛明俊, 周世, 王淙, 等. 无机铝溶胶可纺性的研究. *玻璃与搪瓷*, 1994(5): 14.
- [14] FERRY J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd. New York: John Wiley & Sons, 1980, 154.
- [15] TAN H B, GUO C S, MA X L. Preparation of mullite fibers by Sol-Gel process and study of their morphology. *Materials and Manufacturing Processes*, 2011, **26**(11): 1374.
- [16] SCHMÜCKER M, FLUCHT F, MECHNICH P. Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects. *Materials Science & Engineering A*, 2012, **557**: 10.
- [17] 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.

补充材料:

无机酸铝体系氧化铝连续纤维的制备技术研究

贾玉娜¹, 曹旭², 焦秀玲¹, 陈代荣¹

(1. 山东大学 国家胶体材料工程技术研究中心, 济南 250100; 2. 北京空间机电研究所, 北京 100076)

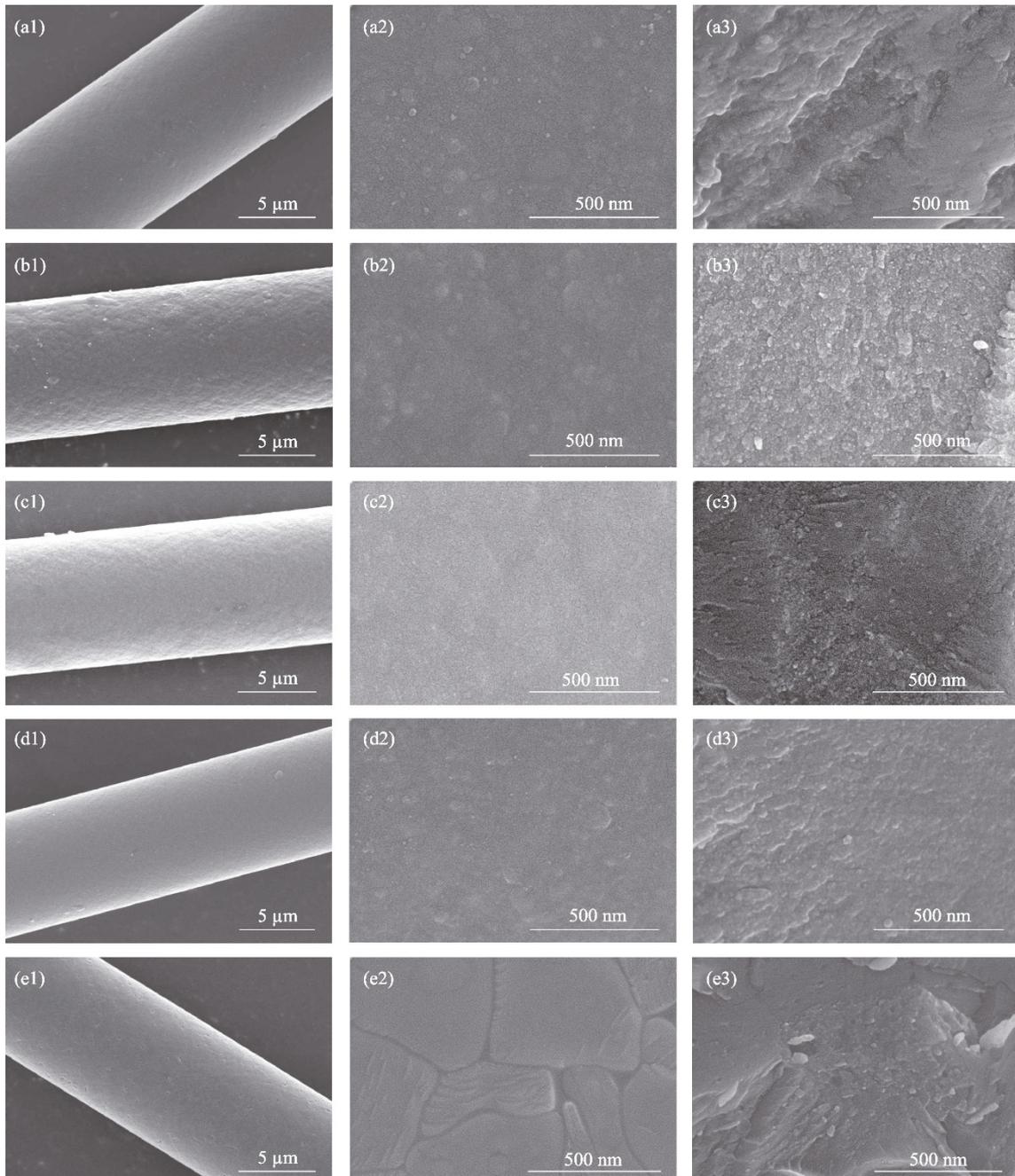


图 S1 氧化铝陶瓷连续纤维经不同温度热处理后的 SEM 照片(全貌(1)、表面(2)、截面(3))

Fig. S1 SEM images of alumina ceramic continuous fiber after heat-treatment at different temperatures (overview (a1-e1), surface (a2-e2), cross section (a3-e3))

(a) 1000 °C/1 h; (b) 1100 °C/1 h; (c) 1200 °C/1 h; (d) 1300 °C/0.5 h; (e) 1400 °C/0.5 h

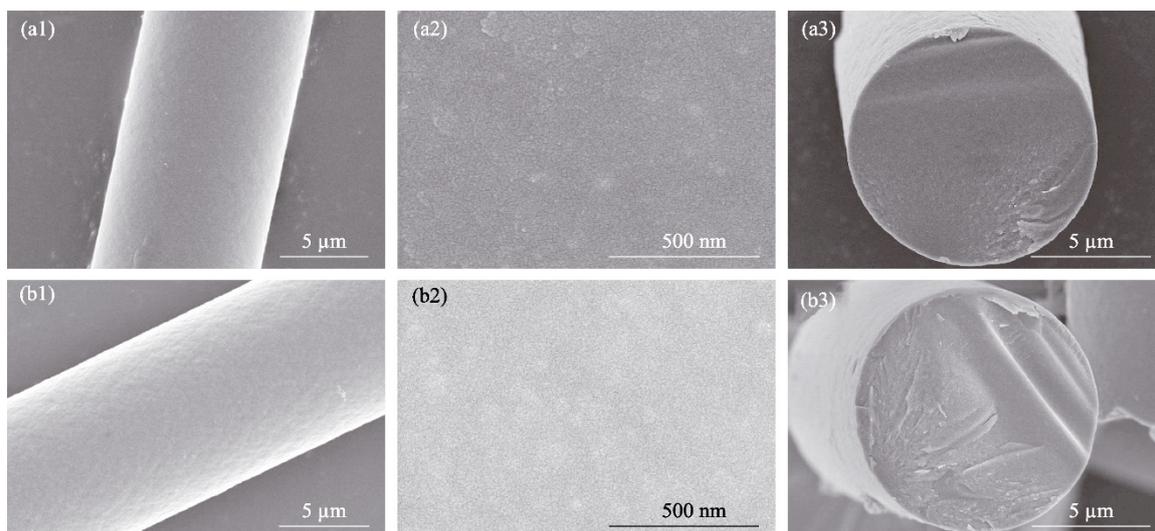


图 S2 1000 °C 不同保温时间的氧化铝陶瓷连续纤维的 SEM 照片(全貌(1)、表面(2)、截面(3))

Fig. S2 SEM images of alumina ceramic continuous fiber at 1000 °C with different holding time (overview (a1-b1), surface (a2-b2), cross section (a3-b3))

(a) 1000 °C/20 h; (b) 1000 °C/40 h