

文章编号:1673-9981(2019)03-0180-07

铝硅酸盐纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的 制备与性能研究*

王义¹, 张翱¹, 盛兵¹, 周峰¹, 向阳², 程海峰²

1. 中国人民解放军 96901 部队, 北京 100094;

2. 国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073



摘要:对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶的无机化与烧结特性进行了研究, 结果表明: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶主要由勃姆石(boehmit)和无定形 SiO_2 组成, 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 boehmit 分解形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 反应生成莫来石(mullite); 随着烧结温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的收缩率逐渐升高, 孔隙率逐渐降低, 相对密度逐渐升高. 采用溶胶-凝胶工艺制备了三维铝硅酸盐纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料, 并对热处理温度进行了优化, 研究结果表明: 随着热处理温度的升高, 复合材料的弯曲断裂模式逐渐由韧性断裂转变为脆性断裂, 复合材料断面拔出纤维长度逐渐缩短直至消失; 热处理温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的复合材料的力学性能最优, 其弯曲强度、剪切强度和断裂韧性分别为 $90.0 \pm 6.8\text{ MPa}$, $11.1 \pm 1.0\text{ MPa}$ 和 $3.6 \pm 0.2\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

关键词: 氧化物; 复合材料; 溶胶-凝胶工艺; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TB323

文献标识码: A

连续氧化物纤维增强氧化物 CMCs 具有高比强度和比模量, 能有效克服对裂纹和热震的敏感, 介电性能优异, 且不存在氧化问题, 是目前高温结构功能材料研究的一个重要方向^[1-3].

SiO_2 的烧结温度较低、介电性能和抗热震性能优异, 不存在氧化问题, 是高温透波陶瓷基复合材料的首选基体材料^[4-6], 但其在高温下力学性能较差. SiO_2 基体的烧结温度较低 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右), 意味着铝硅酸盐纤维增强氧化硅复合材料 (AS_f/SiO_2) 的长期使用温度较低 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右). 从进一步提升 SiO_2 基复合材料力学性能和使用温度的角度考虑, 在 SiO_2 基体中引入 Al_2O_3 , 二者在高温下形成铝硅酸盐固熔体, 弹性模量和硬度均得到显著提升, 能够提高使用温度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右).

当前, 纤维增强 SiO_2 基复合材料的制备工艺主要有热压烧结 (HP-RS) 工艺和溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 工艺^[7]. 其中 HP-RS 工艺条件较为苛刻、对设备要求较高, 且对纤维的损伤较大, 复合材料的力学性能相对偏低^[8]. Sol-Gel 工艺烧结温度相对较低, 基体可设计性强且可以实现近净尺寸成型, 工业应用前景十分广阔^[9-12]. 对于 Sol-Gel 工艺制备的复合材料, 在增强纤维一致的情况下, 复合材料的性能主要取决于基体及制备工艺.

本文重点研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶的无机化与烧结特性, 以及热处理温度对铝硅酸盐 (AS) 纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 复合材料微观结构和力学性能的影响.

收稿日期: 2019-08-06

* 基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 51602347)

作者简介: 王义 (1985-), 男, 湖北荆门人, 博士, 助理研究员, 研究方向为伪装防卫.

通讯作者: 向阳 (1984-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 副研究员, 研究方向为陶瓷基复合材料.

1 实 验

1.1 原材料

实验原材料:所用增强纤维为 3M 公司生产的 Nextel™ 440 纤维,预制件为三维正交结构,纤维体积分数约为 40%;铝溶胶和硅溶胶为大连斯诺化学新材料科学技术有限公司生产。

1.2 实验方法

铝硅复合溶胶($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶)按莫来石化学计量比配制而成.该溶胶固含量为 24%,粘度为 18 mPa/s,pH 值为 3.8,1200 °C 时陶瓷产率为 19.6%.由大连斯诺化学新材料科学技术有限公司采购而得。

采用 Sol-Gel 工艺制备 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料,需进行纤维预制件成型及预处理、氧化物溶胶浸渍及凝胶化和高温处理等工序^[9].预处理,空气中 600 °C 下保温 2 h;真空浸渍,用氧化物溶胶真空浸渍纤维预制件,为了保证浸渍充分,控制浸渍时间 > 6 h;凝胶化,将浸渍后的纤维预制件在 80 °C 烘箱中鼓风加热直至凝胶,凝胶时间 > 10 h;高温处理,将凝胶后的纤维预制件置于高温裂解炉中进行热处理,热处理温度按要求设置,保温时间为 1 h,升温速率为 10 °C/min.重复上述过程 10 次,以提高坯体致密度。

1.3 测试方法

采用体积法测定试样的密度,孔隙率通过理论密度计算得到;采用纳米压痕技术表征复合材料中纤维与基体的弹性模量,测试仪器为 MTS Nanoindenter XP,采用的压头为 Berkovich 压头;用 Bruker Model D8 ADVANCED 型 X 射线衍射仪,分析样品物相;用 Varian Infinity Plus 300 型核磁共振谱仪,表征样品中的 Al 和 Si 化学环境,通过魔角旋转技术降低噪声;用 HITACHI FEG S4800 型扫描电镜,观察试样的微观形貌。

复合材料的力学性能测试均在 WDW-100 型电子万能试验机上完成,测试结果取平均值.其中,弯曲性能采用三点弯曲法测试,试样尺寸为 50 mm × 5 mm × 3 mm,试样跨高比为 12,加载速率为 0.5 mm/min;层间剪切强度采用短梁法测试,试样跨高比为 5,加载速率为 0.5 mm/min;断裂韧性采用单边切口梁测试,试样尺寸为 40 mm × 3 mm × 6 mm,

切口深度为 3 mm,试样跨高比为 4,加载速率为 0.05 mm/min.

2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶的无机化与烧结特性

对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶的高温煅烧产物进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示.从图 1 可见,凝胶由勃姆石(boehmit)和无定形 SiO_2 组成.经 500 °C 煅烧后,boehmit 分解生成亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;当煅烧温度继续升高至 1200 °C 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为稳定性相对较高的 $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[12];经 1300 °C 煅烧后, $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 反应生成莫来石(mullite)。

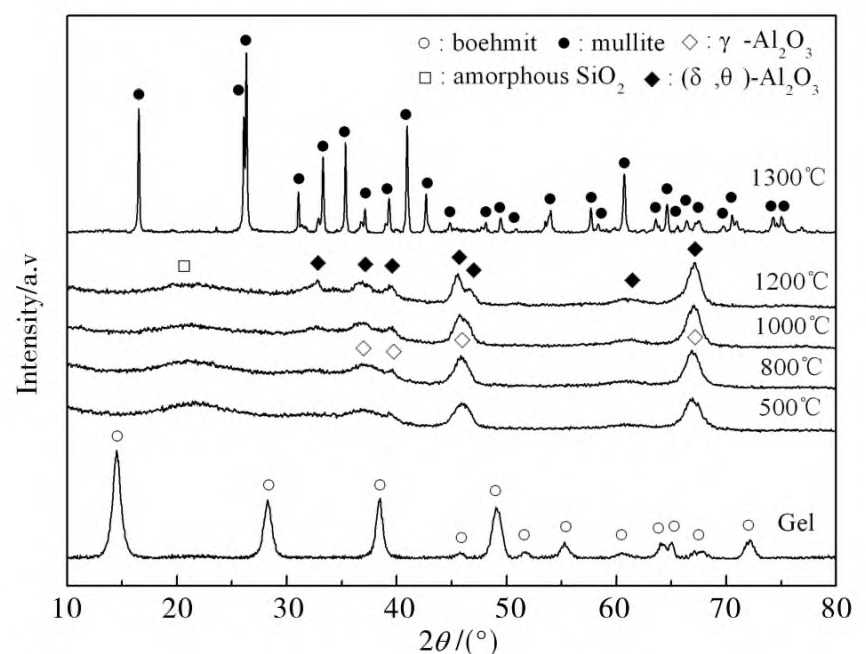
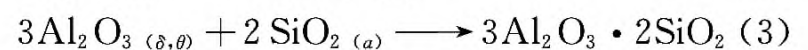
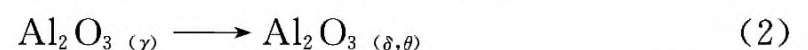
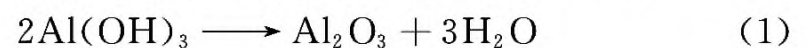


图 1 不同温度煅烧 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶产物的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gel powders calcined at different temperatures

煅烧过程中,可能发生的反应如下^[13]:



对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶的高温煅烧产物进行了 MAS NMR 分析,结果如图 2 和 3 所示.从图 2 ^{29}Si NMR 谱图可见:当煅烧温度低于 1000 °C 时,产物中 Si 主要以 Si-O-Si 形式存在,化学位移为 -107 ppm 左右的峰对应 SiO_2 中的 $[\text{SiO}_4]$ 结构;1200 °C 煅烧产物中 Si 的化学位移偏移至 -96 ppm 处且发生宽化,意味着 Si-O 键和 Al-O 键的重排反应激活,生成了少量 Si-O-Al 键;1300 °C 煅烧产物中 Si 的化学位移偏移至 -82 ppm 处且显著锐化,对应 mullite 中的 $[\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n]$ ($1 \leq n \leq$

4)结构,意味着 mullite 的生成.

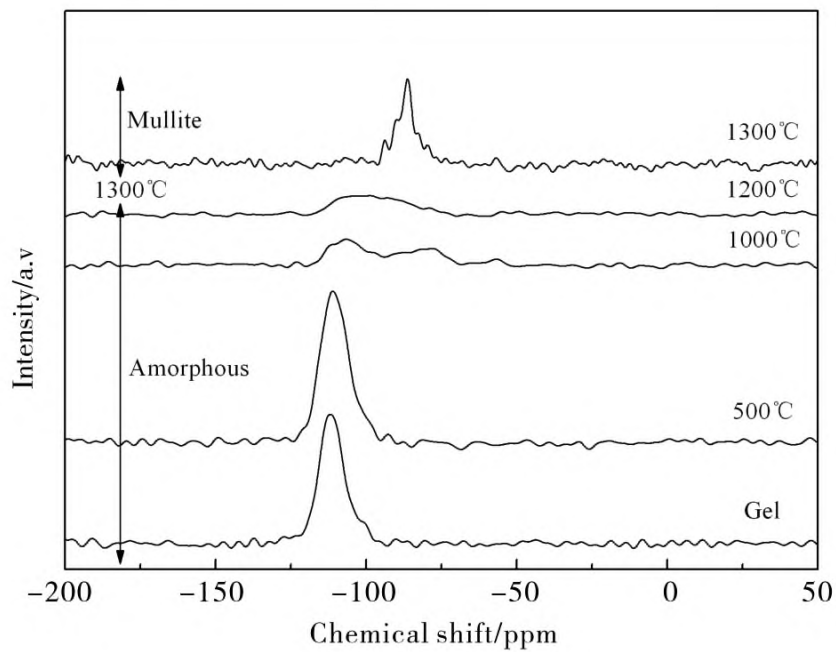


图2 不同温度煅烧 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶产物的 ^{29}Si MAS NMR 谱图

Fig. 2 ^{29}Si MAS NMR spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gel powders calcined at different temperatures

从图3 ^{27}Al NMR 谱图可见:凝胶中主要存在一个位于 5 ppm 附近的峰,对应 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中 Al—O 键的特征峰,由于其连接了部分羟基,导致化学位移值低于文献值(8 ppm)^[14];经 500 °C 煅烧后,出现两个部分重叠的峰,分别位于 8 ppm 和 68 ppm,前者为 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中 Al—O 键的特征峰,后者为 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中 Al—O 键的特征峰,意味着 boehmit 的分解与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成;随着煅烧温度的继续升高,可以观察到 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的峰强度逐渐降低, $[\text{AlO}_4]$ 四面体的峰强度逐渐增加;经 1200 °C 煅烧后, $[\text{AlO}_6]$ 八面体的峰强度有所增强,主要是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变所致;经 1300 °C 煅烧后, $[\text{AlO}_6]$ 八面体的峰强度降低,且出现位于 43 ppm 附近的 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中 Al—O 键的特征峰,意味着 Al—O 键的重排反应激活,导致 $[\text{AlO}_6]$ 向 $[\text{AlO}_4]$ 结构转化所致.

采用径向收缩($LS1$)和厚度收缩($LS2$)来表征烧结陶瓷的体积收缩率,其物理意义分别为坯体的面内收缩和体内收缩,计算公式分别为:

$$LS1 = \frac{D - D_0}{D_0} \times 100\%; \quad (4)$$

$$LS2 = \frac{t - t_0}{t_0} \times 100\%. \quad (5)$$

式中, D_0 和 D 为烧结前后陶瓷片的直径, t_0 和 t 为厚度.

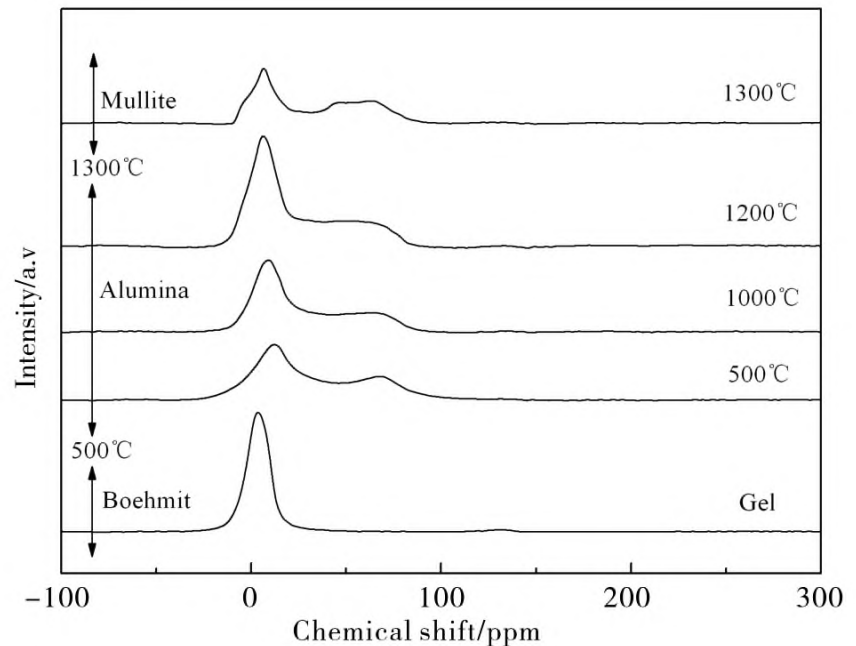


图3 不同温度煅烧 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶产物的 ^{27}Al MAS NMR 谱图

Fig. 3 ^{27}Al MAS NMR spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gel powders calcined at different temperatures

在升温与冷却速率均为 5 °C/min、保温时间 2 h 条件下,不同温度烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的物性参数列于表 1.

表 1 不同温度烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的物性

Table 1 Physical properties of sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ceramics

温度/°C	线收缩率/%		致密度/%	孔隙率/%
	LS1	LS2		
1000	3.44	3.54	53.7	46.3
1200	14.8	15.4	80.3	19.7
1400	19.1	19.5	87.6	12.4
1600	20.0	21.0	91.2	9.8

由表 1 可知,随着烧结温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的径向收缩($LS1$)和厚度收缩($LS2$)均逐渐增加、致密度逐渐升高、孔隙率逐渐降低.此外, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的径向收缩始终小于厚度收缩,表明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷烧结过程中的体内收缩强于面内收缩. 1200 °C 是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷烧结程度的分水岭,当温度低于 1200 °C 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的径向收缩和厚度收缩均较小、致密度较低(小于 80.0 %),意味着烧结程度较低;当温度高于 1200 °C 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的径向收缩和厚度收缩显著增加、致密度较高(大于 80.0 %),意味着烧结程度较高.可见, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷的烧结温度较高,即烧结难度较大,预示着复合材料制备过程的热处理温度较高.

3 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的制备与性能

3.1 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的微观形貌

不同热处理温度下制备的 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的截面微观形貌如图4所示.从图4的低倍形貌图可见,复合材料中存在较多的闭孔.随着热处理温度的升高,孔隙尺寸和数量均逐渐减少,尤其是纤维束丝内部越来越致密,这主要是基体的致密度逐渐增加所致.从图4的高倍形貌图可见:1000 °C和1100 °C制备的复合材料中纤维束丝内部存在较大的孔隙,纤维与基体之间的脱粘现象明显,基体中存在较多的长裂纹,表明基体烧结程度较低且界面结合较弱;而1200 °C和1300 °C制备的复合材料中纤维束丝内部较为致密,纤维与基体结合较为紧密,表明基体烧结程度较高且界面结合较强.复合材料中纤维的轮廓清晰可见,预示着纤维/基体界面没有发生明显的扩散反应,表明AS纤维与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基体的化学相容性较好.这主要是由于高温下基体中 Al_2O_3 和 SiO_2 形成固熔体,减少了玻璃相含量,并有效地抑制了 SiO_2 的扩散.

3.2 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的力学性能

不同热处理温度制备的 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的主要性能如表2所示.由表2可知:当热处理

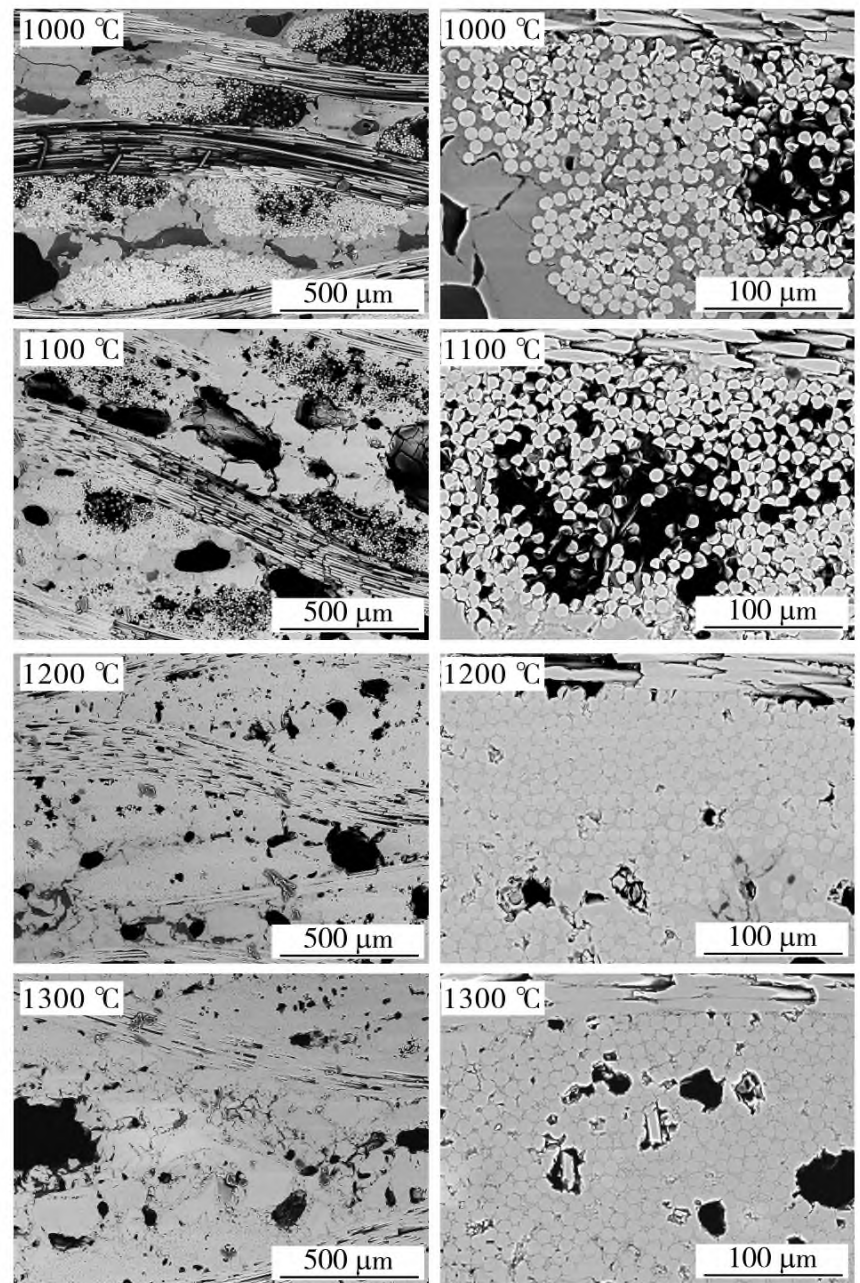


图4 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的截面微观形貌
Fig. 4 Cross-section morphology of $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composites

表2 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的主要性能
Table 2 Properties of $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composites

温度 /°C	密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	孔隙率 /%	弯曲强度 /MPa	弹性模量 /GPa	剪切强度 /MPa	断裂韧性 /MPa · $\text{m}^{1/2}$
1000	1.64	43.6	34.4 ± 3.1	13.9 ± 2.4	2.9 ± 0.1	1.7 ± 0.3
1100	1.92	35.1	90.0 ± 6.8	35.0 ± 0.7	11.1 ± 1.0	3.6 ± 0.2
1200	2.08	30.7	54.0 ± 1.8	40.8 ± 0.4	6.5 ± 0.5	1.4 ± 0.2
1300	2.38	18.6	56.7 ± 2.8	63.7 ± 1.9	3.7 ± 0.4	1.3 ± 0.1

温度低于1200 °C时,复合材料的孔隙率大于30.0%;1300 °C制备复合材料的孔隙率降至18.6%,这主要是由于基体发生了莫来石化反应并伴随有液相烧结过程;随着热处理温度的升高,复合材料的弯曲强度、剪切强度和断裂韧性均呈现出先升高后降低的趋势.1100 °C制备复合材料的弯曲强度、剪切强

度和断裂韧性均达最大,分别为 90.0 ± 6.8 MPa, 11.1 ± 1.0 MPa 和 3.6 ± 0.2 MPa · $\text{m}^{1/2}$.而复合材料的弹性模量则随热处理温度的升高逐渐升高,这主要是由于基体的弹性模量一直在升高.由体积混合法则可知,复合材料的弹性模量也会一直升高.1300 °C制备复合材料的弹性模量达最高,为 63.7 ± 1.9 GPa.

不同热处理温度制备的 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料的典型弯曲载荷-位移曲线如图 5 所示. 从图 5 可见, 随着热处理温度的升高, 复合材料的断裂模式发生了变化. 1000 °C 和 1100 °C 制备的复合材料表现为韧性断裂, 1200 °C 和 1300 °C 制备的复合材料表现为脆性断裂. 对于 1000 °C 制备的复合材料, 载荷-位移曲线起始线性段的斜率较低, 载荷达最大后出现平台期, 表明复合材料发生非积聚型破坏, 弯曲强度和弹性模量均较低. 这主要是由于基体烧结程度较低, 界面结合过弱, 载荷传递效率很低, 纤维增强效果较差. 1100 °C 制备的复合材料的力学性能显著提升, 这主要是由于基体的烧结程度增加, 界面结合增强, 载荷传递效率提高. 1200 °C 制备的复合材料中基体烧结程度更高, 界面结合过强, 复合材料发生脆性破坏, 表现为弯曲强度降低. 由于基体尚未莫来石化, 因而弹性模量增加并不显著. 1300 °C 制备的复合材料中基体发生莫来石化反应并伴随液相烧结, 复合材料的密度显著增加, 弹性模量显著提升.

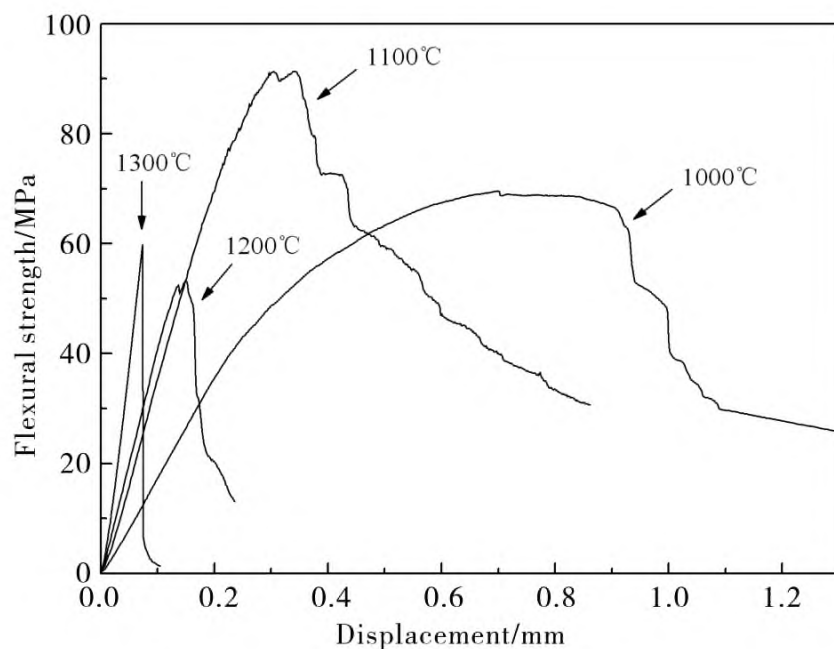


图 5 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料的典型弯曲载荷-位移曲线
Fig. 5 Typical flexural load-displacement curves of $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ composites

不同热处理温度制备的 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料的断面形貌如图 6 所示. 从图 6 可见: 1000 °C 和 1100 °C 制备的复合材料的断面呈现典型的纤维拔出现象, 且拔出纤维长度随温度的升高而逐渐降低; 1200 °C 和 1300 °C 制备的复合材料的断面较为平整, 观察不到纤维拔出现象. 1000 °C 制备的复合材料的断面中拔出纤维长度很长, 且拔出纤维表面有较多的基体附着, 界面脱粘现象非常普遍, 表明复合材料的基体烧结程度较低, 界面结合过弱, 载荷无

法有效传递, 纤维的增强作用不理想. 1100 °C 制备的复合材料的断面中拔出纤维长度变短, 拔出纤维表面依然有基体附着, 但其尺寸有所增加, 且束丝边缘已无纤维拔出现象, 表明复合材料中界面结合在增强. 1200 °C 和 1300 °C 制备的复合材料的断面较为平整, 无纤维拔出现象, 纤维与基体结合较为紧密, 表明复合材料中界面结合过强, 基体裂纹无法在界面处发生偏转, 界面脱粘和纤维拔出等增韧机制无法发挥.

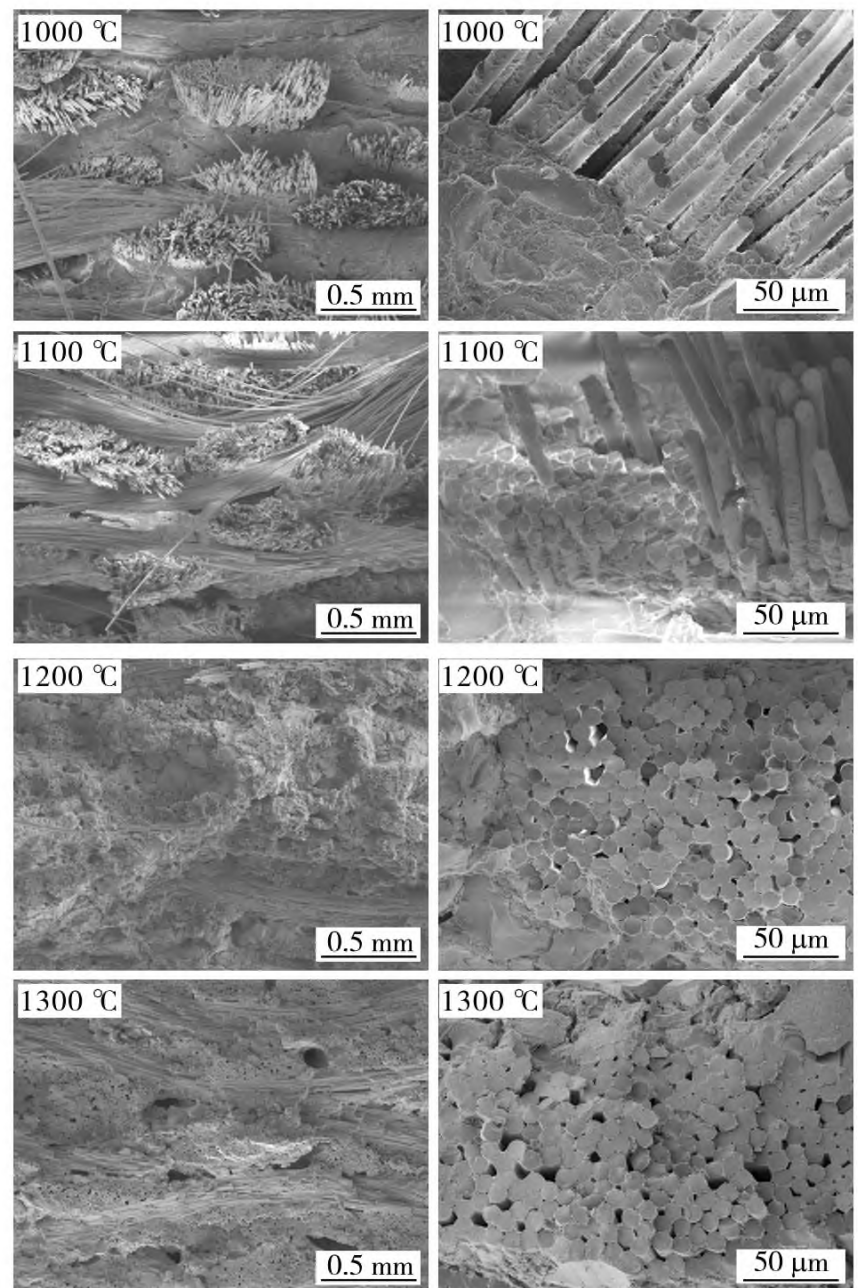


图 6 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料的断面形貌
Fig. 6 Fracture surfaces of $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ composites

利用 CFRCMCs 的强度理论来解释热处理温度对 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料力学性能的影响规律^[15]. 首先, 采用纳米压痕技术对不同热处理温度制备的 $AS_f/Al_2O_3-SiO_2$ 复合材料中纤维和基体的弹性模量进行了测试, 结果列于表 3. 由表 3 可知: 随着热处理温度的升高, 复合材料中纤维和基体的弹性模量逐渐升高, 1000 °C 制备的复合材料中纤维的弹性模量为 125.4 ± 5.1 GPa, 而 1100 °C 制备的

复合材料中纤维的弹性模量升高,主要是由于发生了莫来石化反应;1200 °C制备的复合材料中基体的弹性模量显著升高,主要是由于基体的烧结程度提高;而1300 °C制备的复合材料中,基体的弹性模量进一步提升,主要是由于基体发生了莫来石化反应且伴有二次烧结过程。

其次,对复合材料断裂过程中的纤维临界长度进行了计算发现,1100 °C制备的复合材料中纤维临界长度较短,这就解释了图6中复合材料的断面拔出纤维长度较短的现象。此外,还对复合材料断裂过程中的载荷传递因子进行了计算发现,1100 °C制备的复合材料中载荷传递因子较大,表明复合材料中载荷从基体传递至纤维的效率较高。

表3 不同热处理温度制备的 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料中纤维和基体特性

Table 3 Properties of the fiber and matrix in $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composites fabricated at different temperatures

温度/°C	弹性模量 E/GPa	
	纤维	基体
1000	125.4 ± 5.1	29.9 ± 0.6
1100	153.8 ± 9.9	46.9 ± 5.2
1200	178.1 ± 5.0	91.9 ± 2.9
1300	192.0 ± 5.1	175.7 ± 7.7

不同热处理温度制备的 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的典型剪切载荷-位移曲线如图7所示。从图7可见,1000 °C制备复合材料的层间剪切强度较小为2.9 MPa,当载荷达最大后,下降速度十分缓慢,载荷-位移曲线出现平台期,表明复合材料中载荷传递效率较低。结合实验观察到的复合材料扭曲和分层现象可知,复合材料发生纯剪切破坏。1100 °C制备复合材料的层间剪切强度最大为11.1 MPa,载荷达最大后下降速度较快,载荷-位移曲线的积分面积较大,表明断裂过程消耗的能量较多,复合材料的破坏模式仍以剪切破坏为主。1200 °C制备复合材料的层间剪切强度降低为6.8 MPa,载荷达最大后迅速下降,曲线的积分面积减小,表明断裂过程消耗的能量较少,复合材料的破坏模式以拉伸破坏为主。1300 °C制备复合材料的层间剪切强度最低为3.8 MPa,载荷达最大后发生骤降,复合材料的破坏模式为纯拉伸破坏。

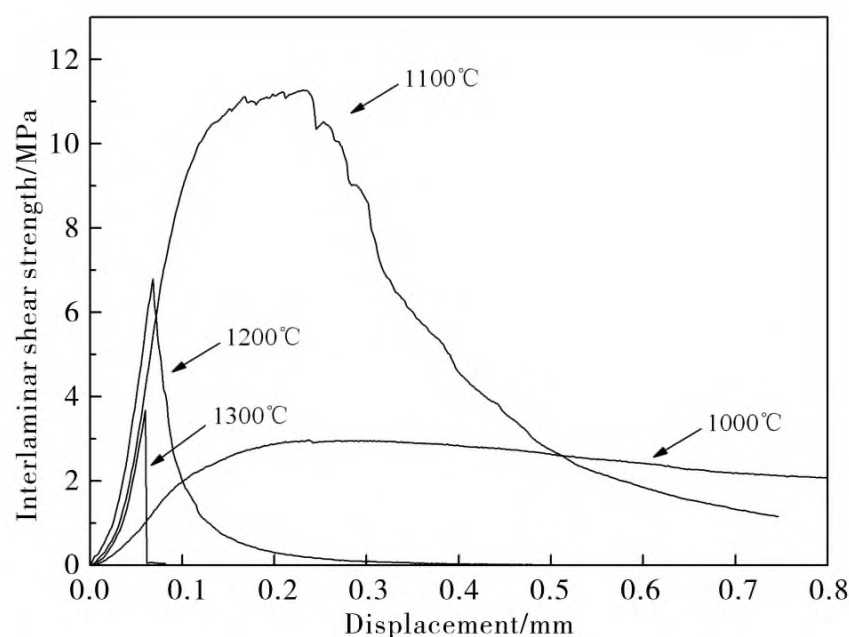


图7 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的典型剪切载荷-位移曲线
Fig. 7 Typical shear load-displacement curves of $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composites

4 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶主要由勃姆石和无定形 SiO_2 组成,经500 °C煅烧后勃姆石分解形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,经1300 °C煅烧后形成莫来石。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基体的烧结温度较高约为1200 °C,意味着纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料制备过程的热处理温度较高。

(2) 通过 Sol-Gel 工艺制备了 $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料,研究了热处理温度对复合材料致密度、微观结构和力学性能的影响。结果表明:随着热处理温度的升高,复合材料的密度逐渐升高、孔隙率逐渐降低,弹性模量逐渐升高,弯曲强度、剪切强度和断裂韧性均呈现先升高后降低的趋势。1100 °C制备复合材料的力学性能最优,其弯曲强度、剪切强度和断裂韧性分别为 90.0 ± 6.8 MPa, 11.1 ± 1.0 MPa 和 3.6 ± 0.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

(3) 随着热处理温度的升高, $\text{AS}_f/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料断面拔出纤维长度逐渐缩短直至消失,主要是由于纤维与基体的弹性模量逐渐升高,引起纤维临界长度逐渐缩短和载荷传递因子逐渐增大。

参考文献:

- [1] DI SALVO D T, SACKETT E E, JOHNSTON R E et al. Mechanical characterisation of a fibre reinforced oxide/oxide ceramic matrix composite [J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(16): 4513-4520.

- [2] VOLKMANN E, TUSHTEV K, KOCH D et al. Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites; mechanical performance and effects of heat treatments. [J]. *Compos part A*, 2015, 68: 19-28.
- [3] 王义, 刘海韬, 程海峰, 等. 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的进展. [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(7): 673-680.
- [4] QI Gongjin, ZHANG Changrui, HU Haifeng. High strength three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride-based composites via polyhydridomethylsilazane pyrolysis[J]. *Ceram Int*, 2006, 33(5): 891-894.
- [5] 韩爽, 蒋凯辉, 唐军务, 等. 2.5D SiO₂f/SiO₂ 复合材料制备工艺及性能研究. [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(S2): 458-461.
- [6] LI Duan, ZHANG Changrui, LI Bin et al. Effects of heat treatment on properties of boron nitride fiber[J]. *Science China (Technological Sciences)*, 2012, 55(5): 1376-1380.
- [7] LI Binbin, LIN Long, ZHU Jianxun, et al. Directionality effect on mechanical properties of 3D n-directional braided (SiO₂)f/SiO₂ composites prepared by silica sol-infiltration-sintering method[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(5): 4017-4021.
- [8] 贾德昌, 周玉, 雷廷权. 热压工艺对 SiO₂f/SiO₂ 复合材料结构与力学性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2001, 31: 29-31.
- [9] WANG Yi, CHENG Haifeng, LIU Haitao, et al. Densification behavior and microstructure of mullite obtained from diphasic Al₂O₃-SiO₂ gels[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12789-12796.
- [10] LI Da, JIANG Xunxiong, WANG Shengdong, et al. Research on the alkali-digestion properties of alumina and silicon dioxide during phase transformation roasting process. [J]. *Fuel Process Technol*, 2019, 191: 223-231.
- [11] 杨强, 黄剑峰, 曹丽云, 等. 莫来石微晶的溶胶-凝胶法制备及其表征. [J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(S1): 212-216.
- [12] 陈健, 王义, 黄河, 等. 铝硅酸盐纤维增强 SiO₂ 复合材料的制备与性能研究. [J]. *Rare Metal Mat Eng*, 2018, 47(4): 1281-1286.

Research on fabrication and properties of aluminosilicate fiber-reinforced Al₂O₃-SiO₂ composites

WANG Yi¹, ZHANG Ao¹, SHENG Bing¹, ZHOU Feng¹, XIANG Yang², CHENG Haifeng²

1. PLA 96901, Beijing 100094, China; 2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

Abstract: The mineralization and sintering behaviors of Al₂O₃-SiO₂ gels were investigated. Gels were composed of boehmit and amorphous SiO₂. After calcined at 500 °C, the boehmit decomposed to γ-Al₂O₃. After calcined at 1200 °C, γ-Al₂O₃ changed to (δ, θ)-Al₂O₃. After calcined at 1300 °C, (δ, θ)-Al₂O₃ reacted with amorphous SiO₂, and mullite occurred. As sintering temperature increased, coefficient of shrinkage and relative density of Al₂O₃-SiO₂ ceramics were all increased gradually. Three-dimensional aluminosilicate fiber-reinforced Al₂O₃-SiO₂ matrix composites were fabricated by sol-gel process. Effects of sintering temperature on the density, microstructure and mechanical properties of the composites were investigated. As sintering temperature increased, fracture mode of the composites changed from toughen to brittle, with the pullout fiber shortening gradually and eventually disappearing at the composite fracture surface. Composites fabricated at 1100 °C displayed the highest mechanical properties. The average flexural strength, interlaminar shear strength and fracture toughness of those composites, with the density of 1.92 g/cm³, were 90.0 ± 6.8 MPa, 11.1 ± 1.0 MPa and 3.6 ± 0.2 MPa · m^{1/2}, respectively.

Key words: oxide; composites; sol-gel process; microstructure; mechanical properties