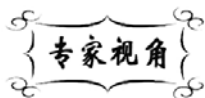


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 03-0151-72  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.04.001



## 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

陈代荣<sup>1</sup>, 韩伟健<sup>2</sup>, 李思维<sup>3</sup>, 卢振西<sup>4</sup>, 邱海鹏<sup>5</sup>, 邵长伟<sup>6</sup>,  
王重海<sup>7</sup>, 王浩<sup>6</sup>, 张铭霞<sup>7</sup>, 周新贵<sup>6</sup>, 朱陆益<sup>8</sup>

<sup>1</sup> 山东大学 化学与化工学院, 济南 250100

<sup>2</sup> 中国科学院 化学研究所, 北京 100190

<sup>3</sup> 厦门大学 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 厦门 361005

<sup>4</sup> 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190

<sup>5</sup> 中航复合材料有限责任公司, 北京 100130

<sup>6</sup> 国防科技大学 空天科学学院 CFC 重点实验室, 长沙 410073

<sup>7</sup> 山东工业陶瓷研究设计院, 山东淄博 255000

<sup>8</sup> 山东大学 晶体材料研究所, 济南 250100

**摘要:** 连续陶瓷纤维是纤维增强陶瓷基复合材料的增强体, 对提高陶瓷基复合材料的强度和韧性起关键作用, 高损伤容限和高强度陶瓷纤维是阻止裂纹扩展实现陶瓷基复合材料强韧化的保障。本文对碳化硅、氮化硅、氮化硼、氧化铝和氧化锆等几种陶瓷纤维的制备方法、结构、性能和应用等方面进行了全面的综述, 指出了今后的发展方向, 期望为未来陶瓷纤维的研究、开发及应用提供参考。

**关键词:** 陶瓷纤维; 碳化硅; 氮化硅; 氮化硼; 氧化铝; 氧化锆

收稿日期: 2018-03-15

收到修改稿日期: 2018-06-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) (2003AA305630); 国家自然科学基金 (51472144); 山东省科技重大专项 (2015ZDZX11003); 山东省青年学者未来计划 (2016WLJH27)。

第一作者: 所有作者对本文做出了同等重要的作用, 为并列第一作者。署名时按姓名拼音排序。

通讯作者: 周新贵 (1968 -), 男, 湖南长沙人, 教授。E-mail: zhouxinguilmy@163.com。

## Fabrication, Microstructure, Properties and Applications of Continuous Ceramic Fibers: A Review of Present Status and Further Directions

CHEN Dai-Rong<sup>1</sup>, HAN Wei-Jian<sup>2</sup>, LI Si-Wei<sup>3</sup>, LU Zhen-Xi<sup>4</sup>, QIU Hai-Peng<sup>5</sup>,  
SHAQ Chang-Wei<sup>6</sup>, WANG Chong-Hai<sup>7</sup>, WANG Hao<sup>6</sup>,  
ZHANG Ming-Xia<sup>7</sup>, ZHOU Xin-Gui<sup>6</sup>, ZHU Lu-Yi<sup>8</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

<sup>3</sup> Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers (Xiamen University), Ministry of Education, Xiamen 361005, China

<sup>4</sup> Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

<sup>5</sup> AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 100130, China

<sup>6</sup> National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

<sup>7</sup> Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute, Zibo 255000, China

<sup>8</sup> Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

**Abstract:** Continuous ceramic fibers are reinforcements of ceramics, which play pivotal roles in ceramics matrix composites. Strong and damage tolerant fibers enable arrest of the cracks through deflection at fiber/matrix interfaces and making the ceramic matrix composites tolerant to damage. In this review, the fabrication, microstructures, properties and applications of silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, alumina and zirconia fibers are summarized, and further directions development of new ceramic fibers are pointed out. It is expected that this paper is useful for the further investigation, development and application of ceramic fibers.

**Key Words:** Ceramic fiber; Silicon carbide; Silicon nitride; Boron nitride; Alumina; Zirconia

先进陶瓷具有耐高温、高强度和刚度、相对重量较轻、抗腐蚀等优异性能,但同时也存在一个本身固有的致命弱点——脆性。陶瓷在服役条件下受到应力作用时会产生裂纹、甚至断裂而导致材料失效,产生灾难性破坏<sup>[1]</sup>。采用高强度、高模量的连续陶瓷纤维与基体复合,是提高陶瓷韧性和可靠性的一个有效方法。陶瓷纤维能阻止裂纹扩展,从而得到有优良韧性的纤维增强陶瓷基复合材料。20世纪70年代初,Aveston<sup>[2]</sup>在连续纤维增强聚合物基复合材料和纤维增强金属基复合材料研究基础上提出了连续纤维增强陶瓷基复合材料的概念,为高性能陶瓷材料的研究与开发开辟了一个方向。

连续纤维增强陶瓷基复合材料是将耐高温的连续陶瓷纤维植入陶瓷基体中形成的一种高性能复合材料,具有高强度和高韧性,特别是具有与普通陶瓷不同的非灾难性断裂方式,受到世界各国研究人员的极大关注。随着纤维制备技术和其它相关技术的进步,人们逐步开发出制备这类材料的有效方法,使得纤维增强陶瓷基复合材料的制备技术日渐成熟。连续纤维增强陶瓷基复合材料已经开始在航天航空、国防等领域得到广泛应用。20多年来,世界各国特别是欧美以及日本等对纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺和增强理论进行了大量的研究,取得了许多重要的成果,有的已经达到

## 前言

### 1 碳化硅纤维

- 1.1 国外 SiC 纤维研发生产与应用情况
- 1.2 国内 SiC 纤维研发生产与应用情况
- 1.3 发展趋势及建议

### 2 氮化硅纤维

- 2.1 氮化硅纤维的制备工艺
- 2.2 氮化硅纤维的微结构及其高温稳定性
- 2.3 氮化硅纤维的高温氧化行为
- 2.4 氮化硅纤维的应用
- 2.5 小结

### 3 氮化硼纤维

- 3.1 无机先驱体法制备氮化硼纤维
- 3.2 有机先驱体法制备氮化硼纤维
- 3.3 氮化硼纤维的结构与性能
- 3.4 氮化硼纤维的应用
- 3.5 小结

### 4 氧化铝纤维

- 4.1 氧化铝纤维的制备方法
- 4.2 氧化铝纤维国内外研究现状
- 4.3 氧化铝纤维的应用
- 4.4 小结

### 5 氧化锆纤维

- 5.1 氧化锆纤维的特点
- 5.2 氧化锆纤维的发展现状
- 5.3 氧化锆纤维的制备方法
- 5.4 先驱体法制备氧化锆纤维形成机理
- 5.5 氧化锆纤维制品及性能
- 5.6 氧化锆纤维高温应用前景

### 6 结束语

### 致谢

### 参考文献

实用化水平。2015年2月10日,美国GE公司在F414涡扇发动机验证机上成功验证了世界首个旋转低压涡轮构件,为连续纤维增强陶瓷基复合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC)在航空发动机和燃气轮机上的应用指明了方向。2015年6月16日,法国赛峰集团设计的陶瓷基复合材料尾喷管搭载CFM56-5B发动机完成了首次商业飞行,通过适航认证,标志着航空发动机高温部件采用SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料的时代来临。2011年3月12日,日本福岛第一核电站发生事故后,全球核电行业将事故容错能力研究放在发展首位,西屋公司把SiC/SiC复合材料作为事故容错包壳的首选材料。

由于纤维增强陶瓷基复合材料有着优异的高温性能、高韧性、高比强、高比模以及热稳定性好等优点,能有效地克服对裂纹和热震的敏感性,在重复使用的热防护领域也有着重要的应用和广泛的市场。

连续陶瓷纤维是陶瓷基复合材料的关键原材料,国内外都开展了大量的研究。本文将对过去几十年的研究工作进行回顾,着重介绍包括碳化硅(SiC)纤维、氮化硅(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)纤维、氮化硼(BN)纤维、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)纤维和氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)纤维在内的一些典型陶瓷纤维的研究进展,以期对未来陶瓷纤维的研究及开发提供一些参考。

### 1 碳化硅纤维

连续碳化硅(SiC)纤维是一种具有较高抗拉强度、抗蠕变性能、耐高温、抗氧化及与陶瓷基体良好相容性的陶瓷纤维,在航天、航空、兵器、船舶和核工业等高新技术领域具有广阔应用前景。连续SiC纤维增韧的陶瓷基复合材料不仅比强度高、比模量高、热稳定性好,而且抗热震冲击能力强,可应用于航天飞行器的头部和机翼前缘,航空航天发动机的燃烧室-喷管、整体导向器、整体涡轮、导向叶片、涡轮间过渡机匣、尾喷管等表面温度高、气动载荷大的区域。由于在军事领域具有重要的应用前景,SiC纤维一直是西方国家对我国的禁运品。

连续SiC纤维的制备方法主要有两种,即化

学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 和先驱体转化法 (Polymer-Derived, PD)。CVD 法是以连续的细 W (C) 芯为基材, 以甲基硅烷类化合物为原料, 在氢气流下于灼热的芯丝表面上反应, 裂解为 SiC 并沉积在芯丝上而制得。CVD 法制备的连续 SiC 纤维直径较粗 (> 100 μm), 主要以单丝形式增强金属基材料。PD 法是目前制备细直径连续 SiC 纤维的主要方法, 已实现工业化生产, 其工艺路线包括先驱体的合成、先驱体的熔融纺丝、将可溶可熔的原纤维进行不熔化处理及不熔化纤维的高温烧成等四大工序。

关于 SiC 纤维的分类并没有严格定义。根据不同类型 SiC 纤维的组成结构和耐温性能区别, 大致将现有的连续 SiC 纤维分为三代。国外各品种 SiC 纤维的技术路线与分类情况如图 1 所示<sup>[3]</sup>。

### 1.1 国外 SiC 纤维研发生产与应用情况

#### 1.1.1 国外 SiC 纤维研发生产情况

日本是世界上最早开展先驱体转化制备 SiC 纤维的国家。1975 年, 日本东北大学 Yajima 小组以聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 为先驱体制得了直径为 10 μm 左右的连续 SiC 纤维<sup>[4]</sup>, 开创了先驱体转化法制备连续 SiC 纤维的先河, 之后日本碳公司 (Nippon Carbon) 和宇部兴产公司 (Ube Industries) 进行了 SiC 纤维的工程化和产业化。上世纪末, 美国 NASA 支持 Dow Corning 公司 (后

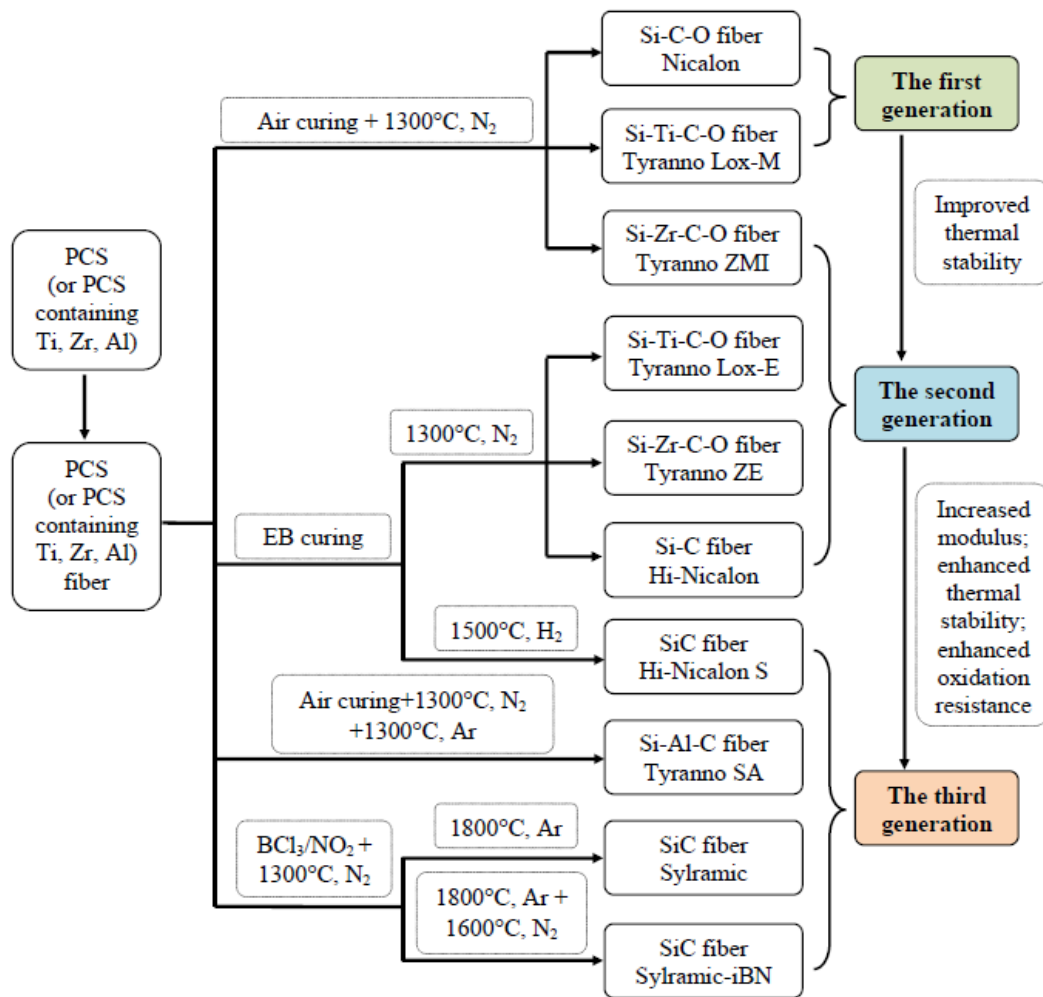


图 1 SiC 纤维的发展过程<sup>[3]</sup>  
Figure 1 The development of SiC fibers<sup>[3]</sup>

期转为 COI 陶瓷公司) 进行连续 SiC 纤维的开发。

第一代 SiC 纤维的典型代表是日本碳公司的 Nicalon 系列纤维和宇部兴产公司的 Tyranno Lox M 纤维。

日本碳公司率先取得 Yajima 教授的专利权,并在 1982 年生产了第一批工业化 SiC 纤维 (Nicalon 100 系列)<sup>[5]</sup>, 随后又推出了 Nicalon 200 系列 (陶瓷级, Ceramic-Grade) 纤维<sup>[6]</sup>。目前, Nicalon 200 系列已经成为陶瓷基复合材料研究中的通用型陶瓷纤维。在 Nicalon 200 系列基础上, 日本碳公司又进一步开发了具有不同电阻率的 NL-400 (HVR 级, High-Volume-Resistivity Grade)、NL-500 (LVR 级, Low-Volume-Resistivity Grade)、NL-607 (碳涂层) 等纤维品种。其中, NL-500 纤维具有良好的吸波性质, 可用于高温隐身材料。

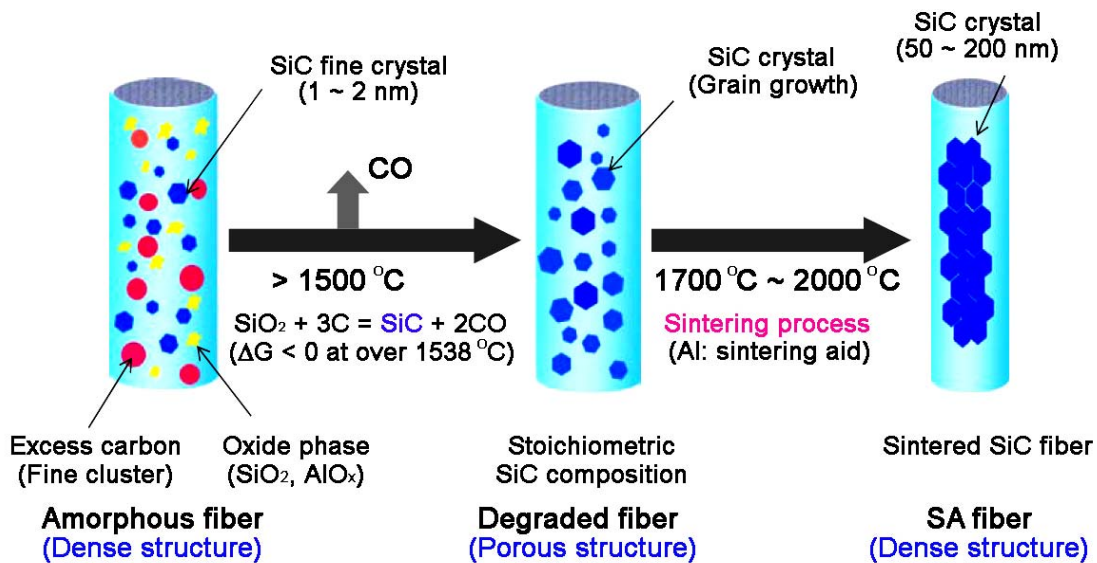
1987 年, 日本的宇部兴产公司以聚钛碳硅烷 (Polytitanocarbosilane, PTCS) 为先驱体, 采用空气不融化技术制备了含钛 SiC 纤维, 并将其命名为 Tyranno Lox-M (其中的 M 是英文字母表的第十三个字母, 用于表示该纤维中的氧含量在 13 wt% 左右<sup>[7]</sup>)。Tyranno Lox-M 纤维直径只有 Nicalon 纤维的一半, 具有比 Nicalon 纤维更好的化学稳定性。

第一代 SiC 纤维的主要特征是氧含量高 (含量约 10 wt%)、碳含量高 (碳硅比约 1.3:1), 基本处于无定形态, 在有氧环境下 1050°C 时仍具有良好的热稳定性。由于纤维中含有较多的 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 杂质相和游离碳, 第一代 SiC 纤维在空气中 1050°C 以上或惰性气氛中 1200°C 以上将发生 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 杂质的相分解反应, 并伴随有 β-SiC 晶粒的迅速生长, 导致纤维强度的急剧降低<sup>[8]</sup>。

降低氧含量并提高使用温度是第二代 SiC 纤维开发过程中的关键问题。日本碳公司和宇部兴产公司分别采用各自的技术路线, 研制出了低氧含量的第二代 SiC 纤维, 典型代表是日本碳公司制备的 Hi-Nicalon 纤维和日本宇部兴产公司制备的 Tyranno ZE 纤维。1995 年碳公司采用电子束辐照交联技术代替空气不融化技术, 成功制备出氧含量低于 1.2 wt% 的 Hi-Nicalon 纤维。宇部兴产公司则采用电子辐照交联工艺来降低 PTCS 纤维的氧含量, 生产出了氧含量低至 5 wt% 左右的 Tyranno Lox-E 纤维; 氧含量的降低主要是由于先驱体合成过程中钛醇盐 Ti(OR)<sub>4</sub> 与 PCS 反应而导致。鉴于辐照工艺昂贵, 且 Tyranno Lox-E 纤维性能提高不足, 宇部兴产公司并没有对 Tyranno Lox-E 纤维进行商业化生产, 而是转而采用元素 Zr 代替 Ti 加入到 PCS 先驱体中, 制备了氧含量更低的聚锆碳硅烷 (Polyzirconocarbosilane, PZCS) 先驱体<sup>[9,10]</sup>, 并以 PZCS 为原料制备出 Tyranno ZMI 和 Tyranno ZE 两种纤维。Tyranno ZMI 采用空气预氧化工艺制备并实现了工业化, 氧含量在 10 wt% 左右, 而 Tyranno ZE 则采用电子辐照工艺制备, 氧含量更低, 但是没有工业化。

第二代 SiC 纤维的主要特征是氧含量低 (低于 2 wt%)、碳含量高 (碳硅比约 1.3:1 ~ 1.4:1), 在空气中 1200°C ~ 1300°C 具有良好的热稳定性。Hi-Nicalon 纤维在空气气氛中可耐 1200°C 以上高温, 惰性气氛下可耐 1600°C 以上高温<sup>[11,12]</sup>。Tyranno ZMI 纤维尽管氧含量较高, 但在 Ar 气氛中最高耐热温度可达到 1500°C, 这是因为与 Ti 相比, 含 Zr 的晶间相稳定性更高。Tyranno Lox-E、Tyranno ZMI、Tyranno ZE 纤维以及第一代的 Tyranno Lox-M 纤维因 Zr、Ti 元素的引入而具有电阻率可调的特性, 可用于制备高温隐身结构材料。

随着氧含量的降低, 第二代 SiC 纤维的弹性模量、耐高温与抗蠕变性能都有了大幅提高。但是由于富余碳的存在, 抗氧化性能依然不够理想。因此, 日本碳公司、宇部兴产公司和美国 Dow Corning 公司采用不同的技术路线研制出了具有更高耐温性能的第三代 SiC 纤维, 商品号分别为 Hi-Nicalon S、Tyranno SA 和 Sylramic (以及 Sylramic-iBN)。日本碳公司通过在 H<sub>2</sub> 气氛中无机化去除富余碳, 制备了近化学计量比的 Hi-Nicalon S 纤维, 其碳硅比为 1.05:1<sup>[13]</sup>。日本宇部兴产公司采用 PCS 与乙酰丙酮铝 [Aluminiumacetylacetonate, Al(AcAc)<sub>3</sub>] 反应合成出聚铝碳硅烷 (Polyaluminocarbosilane, PACS),

图 2 Tyranno SA 纤维制备过程中的结构演变<sup>[14,15]</sup>Figure 2 Illustration of the microstructure evolution during the synthesis of Tyranno SA fiber<sup>[14,15]</sup>

经纺丝、空气不熔化处理 and 烧成后先得到 Si-Al-C-O 纤维, 进一步在 1500°C ~ 1800°C 高温处理使含氧相发生分解, 最后在烧结助剂 Al 的作用下在更高温度进行烧结致密化, 制备出了近化学计量比且结晶尺寸较大的 Tyranno SA 纤维, 其脱氧、脱碳和致密化过程的结构演变如图 2 所示<sup>[14,15]</sup>。美国 Dow Corning 公司在 Ube 公司 Tyranno Lox-M 纤维制备工艺基础上, 采取引入烧结助剂制备多晶纤维的创新思维, 将 B 做为烧结助剂加入到纤维中制备出了含 B 的多晶 Sylramic 纤维, 抗拉强度可达 3.2 GPa。目前, 这种纤维由 ATK COI 陶瓷公司生产。随后, Dow Corning 公司又与 NASA Glenn 研究中心合作, 将 Sylramic 纤维在高温氮气中进一步处理制备出了 Sylramic-iBN 纤维<sup>[16]</sup>, 高温氮气处理不仅可以富余的硼从晶界上去除, 从而使晶粒更大、晶界更为干净, 提高了纤维的抗蠕变性能和电导率, 而且还在纤维表面生成了 BN 膜, 使得纤维的抗氧化性得到了进一步提高。

第三代 SiC 纤维是一种低氧含量、近化学计量比组成和高结晶结构的纤维, 这种组成结构使得第三代 SiC 纤维具有更加优异的耐高温性能和抗氧化性能。Hi-Nicalon S 纤维在氩气气氛中 1600°C 处理 10 h 后强度达到 1.8 GPa, 1400°C 干燥空气 ( $\text{H}_2\text{O} < 2.6 \text{ ppm}$ ) 中处理 10 h 后强度超过 1.5 GPa, 1400°C 潮湿空气 (2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 中处理 10 h 后强度达到 1.0 GPa<sup>[6,17]</sup>。Sha 等人<sup>[18]</sup>的研究结果与碳公司公布的结果一致, 1600°C 处理 1 h 强度超过 2.3 GPa, 1800°C 处理 1 h 后强度达到 1.4 GPa。Tyranno SA 纤维在惰性气氛下可耐到 2200°C 高温, 而 Sylramic 纤维在氩气气氛中经 1550°C 处理 10 h 后仍可保持 2.8 GPa 以上的抗拉强度<sup>[19,20]</sup>。

表 1 和表 2 分别列出了依据文献 [5] 及网络资料整理出的国外典型连续 SiC 纤维的组成、特性以及国际市场参考价格。

近年来, 连续 SiC 纤维在航空发动机上应用的技术成熟度大幅提升, 应用范围由静止件扩大到动部件, 极大促进了 SiC 纤维的产业化进程。为保障原材料供应和降低成本, 法国 CFM 公司与日本碳公司于 2012 年成立了合资公司 —— NGS Advanced Fibers 公司, 旨在强化 SiC 纤维生产能力, 其股权比例为日本碳公司 50%、GE 25%、赛峰 25%, 其年产量预计达到数十吨, 产品主要满足美国国防部、美国 GE 公司和其他客户的需求。近期, GE 公司投资 2 亿美元在美国阿拉巴马州增建 SiC 材料原料工厂, 这将大幅提升耐温 1300°C 左右的 SiC 纤维与 SiC 纤维单向带的产能。

表1 国外典型连续 SiC 纤维的组成  
Table 1 Compositions of typical continuous SiC fibers (overseas)

	Si	C	O	N	B	Al	Ti	Zr	C/Si
Nicalon (Nippon Carbon)									
NL-202	56.4	31.3	12.3	—	—	—	—	—	1.29
Hi-Nicalon	62.4	37.1	1.20	—	—	—	—	—	1.39
Hi-Nicalon-S	68.9	30.9	< 1.0	—	—	—	—	—	1.05
Tyranno (Ube Industries)									
Lox M	55.4	32.4	10.2	—	—	—	2.0	—	1.36
Lox E	56.0	37.0	5.0	—	—	—	2.0	—	1.54
ZE	61.0	35.0	2.0	—	—	—	—	2.0	1.34
SA	67.8	31.3	0.3	—	—	0.6	—	—	1.08
Sylramic (Dow Corning)									
	66.6	28.5	0.5	0.40	2.3	—	2.1	—	1.05

表2 国外典型连续 SiC 纤维的性能及参考价格  
Table 2 Properties and reference prices of typical continuous SiC fibers (overseas)

	Diameter / $\mu\text{m}$	Tensile strength / GPa	Tensile modulus / GPa	Fracture strain / %	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Operating temperature * / $^{\circ}\text{C}$	Price / $\text{\$}\cdot\text{kg}^{-1}$
Nicalon (Nippon Carbon)							
NL-202	14	2.6	188	1.4	2.55	1050	~ 2000
Hi-Nicalon	14	2.5	250	1.3	2.65	1250	8000
Hi-Nicalon-S	12	2.6	340	0.6	2.85	1400	13000
Tyranno (Ube Industries)							
Lox M	11	3.3	187	1.8	2.48	1000	1500
Lox E	11	3.4	206	1.7	2.55	—	—
ZE	11	3.5	233	1.5	2.55	—	1600
SA	8 & 10	2.5	300	0.7	3.10	~ 1500	~ 5000
Sylramic (Dow Corning)							
	10	2.8 ~ 3.4	386	0.8	> 2.95	~ 1500	~ 10000

\* in oxidizing atmospheres

### 1.1.2 国外 SiC 纤维应用情况

连续 SiC 纤维主要用作陶瓷基复合材料的增强体。连续 SiC 纤维增强碳化硅基体 ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ) 复合材料具有高的比强度和比刚度、良好的高温力学性能和抗氧化性能以及优异的抗辐照性能和耐腐蚀性能, 在航空航天和核聚变领域都有着广泛的应用前景。

$\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料因其低密度、高强度、耐冲击、抗氧化等优点而被用作高性能发动机的热端部件材料。该材料的密度仅为高温合金的 1/3 ~ 1/4, 在不用空气冷却和不使用热障涂层的情况下, 工作温度可比高温合金提高  $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ , 可满足高推重比发动机对材料高温、高强、低密度的要求, 有效提高发动机推重比, 提升战斗机机动性等关键战技指标。 $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料在航空发动机方面潜在的应用主要有喷气式发动机燃烧机的内衬、涡轮发动机保护罩盖、方向舵、静音盘、尾锥、后燃烧机等<sup>[21]</sup>。

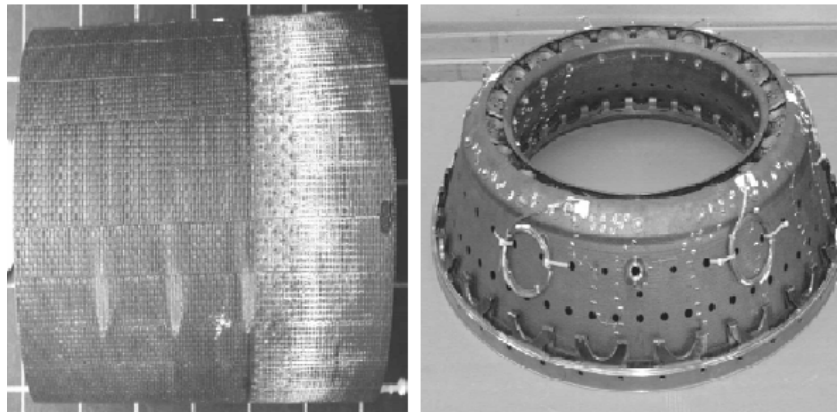


图 3 Snecma 公司研制的燃烧室 SiC<sub>f</sub>/SiC 衬套  
Figure 3 SiC<sub>f</sub>/SiC combustion liner manufactured by Snecma Co., France

20 世纪 90 年代, 法国 Snecma 公司研发了 CERASEP 系列 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 并将该材料成功应用于 M-88 型发动机的喷管调节片, 标志着 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料在航空发动机应用的开始。图 3 所示为 Snecma 公司对 CERASEP 系列升级制备的燃烧室衬套<sup>[22]</sup>。

日本 IHI 公司采用化学气相渗透工艺 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 结合固相渗透工艺 (Solid Phase Infiltration, SPI) 和先驱体浸渍裂解工艺 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 制备了 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料旋转及静子叶片<sup>[23]</sup> (图 4), 并通过了 1000°C 以上的旋转测试、热循环测试和实际工况环境测试, 结果表明该叶片保持了良好的功能稳定性。

法国、美国等国家在上世纪 90 年代初期以推重比 8 和推重比 10 发动机为演示验证平台, 对 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料构件进行了大量应用验证。验证结果表明, 这类材料在中等载荷静止件上具有很强的竞争力, 减重 50% 以上, 疲劳寿命显著提高。SiC<sub>f</sub>/SiC 尾喷管调节片/密封片和加力燃烧室内锥体等已在 M88、F100、F110、F414、F119 等推重比 8 至推重比 10 级发动机上应用。

除军用机外, GE、R-R、Honeywell、P&W、波音等航空制造业巨头还大力推进 SiC 纤维增强陶

瓷基复合材料在民用航空发动机领域的应用。全球最大的民用飞机发动机制造商 CFM 公司将日本碳公司耐高温 SiC 纤维为增强体的陶瓷基复合材料应用于中型客机用喷气发动机“LEAP”, 已接到约 4150 台订单 (截止 2012 年 7 月数据), 分别提供给空中客车的 A320NEO、波音的 737MAX 及中国商用飞机公司的 C919 等中型客机。GE 公司预测未来 10 年对 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的需求将递增 10 倍。

通过工艺调整, SiC 纤维还具有电性能调节范围大 (电阻率在 10<sup>-2</sup> Ω·cm ~ 10<sup>5</sup> Ω·cm 范围内可调) 的优点, 可以用于制作多波段高温吸波材料, 应用于雷达吸波结构。日本等国家研制的 SiC 纤维已经被美国、法国、德国等作为高性能雷达吸波结构材料的增强纤维使用。法国 Alcore 塑料公司试制的法国第一架陶瓷纤维复合材料



图 4 日本 IHI 公司制备的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料静子叶片<sup>[23]</sup>  
Figure 4 Appearance of SiC<sub>f</sub>/SiC vane manufactured by IHI Co., Japan<sup>[23]</sup>



结构无人驾驶遥控隐身飞机“豺狼”就大量采用了 Tyranno 型 SiC 纤维；美国 Lockheed 公司用 SiC 纤维编织物增强复合材料制造了隐身战斗机 F-22 的四个直角尾翼，用 SiC 纤维与 PEEK 纤维混杂增强的结构材料制造了隐身巡航导弹的头锥和火箭发动机壳体。

此外，由于碳化硅具备优异的高温强度、低的化学活性和感生放射性，连续 SiC 纤维增强碳化硅基体复合材料同时也具有伪塑性断裂模式、可设计的物理性能和力学性能，因此被认为是理想的核能源领域候选材料<sup>[24]</sup>。在聚变反应堆设计中，欧盟的 PPCS-D、TAURO、美国的 ARIES-AT 和日本的 DREAM 等都选用了 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料作为包层的结构材料<sup>[25-27]</sup>，欧盟的 A-DC、PPCS-C、美国和中国设计的 ITER 实验包层模块则选用该复合材料制造流道插件<sup>[28-30]</sup>。在裂变领域，近年来先进裂变反应堆开始考虑 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料在堆芯或容器部件中的潜在应用，其中第四代反应堆以及美国的超高温反应堆计划均采用 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料作为结构材料<sup>[31]</sup>。

2011 年日本福岛核事故后，SiC 材料作为一种事故容错燃料包壳材料吸引了研究者的格外注意。美国橡树岭国家实验室以 Hi-Nicalon S 纤维为增强体、热解碳为界面相，采用 CVI 工艺制备了 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料，研究了材料在辐照环境下的稳定性。当剂量超过 70 dpa 时，300°C、500°C 及 800°C 辐照均出现弯曲强度的下降、轻微肿胀及热导率下降。其中，300°C 辐照时强度下降尤为明显。研究表明，纤维中自由碳的微小结构变化及纤维界面间裂纹的产生是强度下降的主要原因<sup>[32,33]</sup>。

据世界核新闻网站 2014 年 7 月 9 日消息，日本东芝公司与电子陶瓷公司开发出利用 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料制造核燃料结构材料的工业化生产新技术，制成了套在燃料组件外的套管（简称“燃料组件外套管”，图 5）。这种复合材料可代替现有轻水堆用的锆合金，一来可以提高核电站安全性，二来可以延长换料周期，提高铀资源利用率。碳化硅燃料包壳还可用于超高温反应堆和气冷快堆等第四代核电反应堆。日本计划 2016 年在研究堆中测试燃料组件外套管，2025 年在运行的核电站中使用 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料。

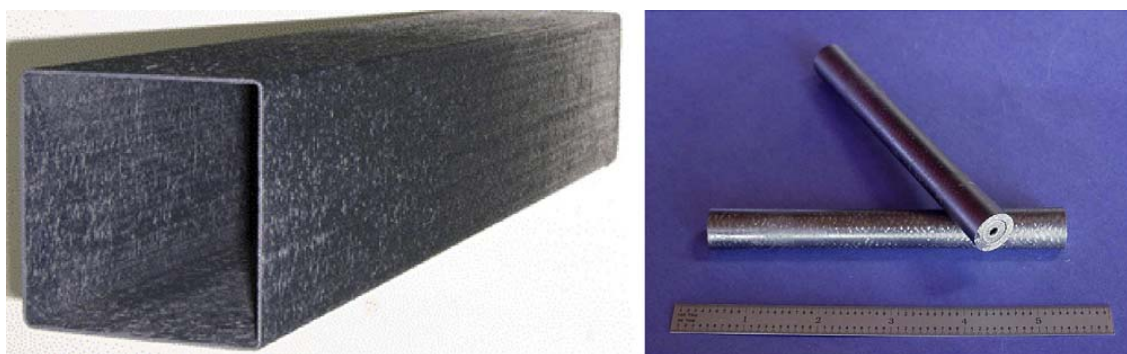


图 5 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备的燃料组件外套管  
Figure 5 Fuel-assembly ducts fabrication using SiC<sub>f</sub>/SiC composite

## 1.2 国内 SiC 纤维研发生产与应用情况

### 1.2.1 国内 SiC 纤维的发展情况

日本的 SiC 纤维研制成功不久，我国就已经开始注意到了这种材料的潜在应用价值，并专门组织国防科技大学相关科研人员成立了 SiC 纤维课题组。从上世纪 80 年代开始，课题组一步步建立了 SiC 纤维制备技术体系，先后突破了原材料制备与合成聚碳硅烷、连续熔融纺丝、不熔化处理、烧成等关键技术，发明了常压合成聚碳硅烷技术并建成了我国第一套吨级聚碳硅烷合成装备，成功制备出 KD-I 型连续 SiC 纤维，并建成了我国第一条连续 SiC 纤维试验线。国防科技大学科研团队在

聚碳硅烷和 SiC 纤维领域的技术研发、人才培养和产品供给, 有力地推动了国内 SiC 纤维和 SiC 陶瓷基复合材料的技术进步。

2000 年以后, 我国处于第一代 SiC 纤维的应用研究阶段, 同时进行第二代、第三代 SiC 纤维技术的探索。国防科技大学研发的第一代连续 SiC 纤维综合性能达到国际同类产品 (如日本 Nicalon NL-202 纤维) 水平, 累计向中航工业集团、航天科技集团等国内应用单位提供了 2000 多公斤第一代连续 SiC 纤维与织物, 用于耐高温陶瓷基复合材料部件、空间碎片防护系统等研制。其中, 研制的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料喷管调节片比金属调节片减重超过 50%, 可有效减轻发动机结构重量和提高其使用温度; SiC 纤维织物具有良好的超高速碎片防护能力, 优于 NASA 报道的防护结构, 已经列入我国航天器空间碎片防护结构的重要候选材料。2000 年以后, 苏州赛力菲陶纤有限公司、厦门大学等单位先后投入力量进行 SiC 纤维的研制<sup>[34-37]</sup>。苏州赛力菲陶纤有限公司曾经与国防科技大学合作, 在苏州建厂进行第一代连续 SiC 纤维的生产, 并以“赛力菲-SLF”商品名销售<sup>[38]</sup>。

近 10 年来, 航空发动机研制对耐高温连续 SiC 纤维提出了明确需求, 直接推动了第二代、第三代 SiC 纤维的工程化技术发展。国防科技大学研发了多种含 B、Al、Zr、Fe 等异质元素的聚碳硅烷, 研发了多种丝束、多种直径、多种截面、多种环境等连续纺丝技术, 研发了活性气氛交联、电子束辐照交联、控氧交联等多种不熔化技术, 研发了连续不熔化、多步烧成等无机化技术, 并成功研制出多品种、系列化的 SiC 纤维, 覆盖第一代 (KD-I)、第二代 (KD-II)、第三代 (KD-S、KD-SA) 以及吸波纤维 (KD-X) 等品类, 同时撰写了 SiC 纤维相关的 7 项国家和 1 项军用标准 (已通过预审)。

高温隐身对耐高温吸波 SiC 纤维的需求不可忽视。基于宽频吸波的设计要求, 国防科技大学通过先驱体设计与合成、纤维成型与控氧不熔化、高温烧成等关键技术攻关, 制得大范围、系列化电阻率的吸波连续 SiC 纤维, 年产能力达到 500 kg, 向国内高温隐身复合材料研制单位累计提供超过 100 kg 吸波 SiC 纤维, 为国内高温吸波材料及构件解决了关键原料瓶颈, 推动了国产 SiC 吸波纤维在隐身部件领域的应用。

表 3 综合了国防科技大学系列连续 SiC 纤维产品的主要情况。

表 3 国防科技大学连续 SiC 纤维研发情况  
Table 3 Summary of the development in R&D on continuous SiC fiber in NU DT

Fiber Type	1 <sup>st</sup> Generation KD-I	2 <sup>nd</sup> Generation KD-II	3 <sup>rd</sup> Generation KD-S	3 <sup>rd</sup> Generation KD-SA	Absorbing Ser. KD-X
Single fiber strength /GPa	> 2.50	> 2.70	> 2.70	> 2.30	> 2.50
Diameter / μm	11.5 ± 1	11.5 ± 1	11.0 ± 1	10.5 ± 1	11.5 ± 1
Elastic modulus / GPa	> 170	> 250	> 310	> 350	> 170
Fiber bundles strength / GPa	> 2.00	> 2.30	> 2.30	> 2.00	> 2.00
C/Si ratio	1.35 ~ 1.40	1.35 ~ 1.40	1.00 ~ 1.10	1.00 ~ 1.10	Adjustable
Oxygen content / wt%	< 9	< 1	< 1	< 0.5	< 9
Production capacity	1 t/year	1 t/year	100 kg/year	100 kg/year	1 t/year
Comment	Similar to Nicalon NL202	Similar to Hi-Nicalon	Similar to Hi-Nicalon-S	Similar to Tyranno SA	Electrical conductivity can be adjusted within 10 <sup>-2</sup> Ω·cm ~ 10 <sup>5</sup> Ω·cm

表4 KD-II 纤维为增强体制备的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的性能  
Table 4 Properties of the SiC<sub>f</sub>/SiC composites fabricated using KD-II SiC fibers

Sample	Bending strength / MPa	Fracture toughness / MPa·m <sup>1/2</sup>	Bending elastic modulus / GPa
#1	619.4	29.1	79.4
#2	591.2	29.5	85.5
#3	629.2	29.7	82.3
#4	657.9	26.8	94.3

### 1.2.2 国产第二代 SiC 纤维现状

针对 KD-I 型 SiC 纤维氧含量高导致空气中长期使用温度不超过 1050°C 的不足, 国防科技大学开展了第二代 (KD-II 型) SiC 纤维关键技术攻关。在保持聚碳硅烷反应活性的同时, 通过优化聚碳硅烷组成与结构, 突破了可纺性良好的高软化点聚碳硅烷合成及无氧不熔化处理技术, 优化了预烧和终烧工艺, 掌握了具有自主知识产权的第二代连续 SiC 纤维工程化制备技术; 设计制造了年产吨级的第二代连续 SiC 纤维试验线, 制定了 KD-II 型 SiC 纤维生产工艺规范和产品质量标准, 2015 年 1 月通过了中航工业集团组织的工艺评审, 2017 年 8 月通过了中国航发集团组织的质量稳定性评审。研发的 KD-II 型连续 SiC 纤维氧含量小于 1 wt%, 抗拉强度超过 2.7 GPa, 模量大于 250 GPa, 具有较好的可编织性能, 适用于多种编织方式, 可以编织成二维布、2.5D 编织件、三维编织件等, 综合性能与日本 Hi-Nicalon 纤维相当, “十二五”期间累计向中航工业集团、航天科技集团等用户单位提供了 600 多公斤第二代连续 SiC 纤维与织物, 初步满足了先进航空发动机等对第二代连续 SiC 纤维的迫切需求。

国内多家单位采用 KD-II 型 SiC 纤维制备了 SiC/SiC 陶瓷基复合材料, 验证了其作为增强纤维的优异力学性能、耐高温性能和复合工艺适应性能。国防科技大学 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料研究团队以 KD-II 纤维为增强体, 采用 PIP 工艺制得力学性能优良的 SiC/SiC 复合材料, 具体性能列于如表 4。

中航复材公司以 KD-II 型 SiC 纤维为增强体制备的 2D SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料弯曲强度超过 650 MPa, 拉伸强度超过 300 MPa, 拉伸模量达到 150 GPa, 层间剪切强度超过 30 MPa。中科院上海硅酸盐研究所 KD-II 纤维为增强体, 采用熔融渗硅工艺制备了力学性能较好的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料。北京航空航天大学采用先驱体转化工艺, 以 KD-II 型纤维为增强体, 制备了发动机涡轮转子叶片和导向器叶片并通过了发动机装机考核, 考核后结构完整, 无明显损伤。与常规金属件相比, SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料涡轮转子叶片减重 72%, 导向器叶片减重 58%。北京航空航天大学还制备了发动机用 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料密封片、密封环, 与金属相比, SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料密封片减重 49%, 密封环减重 78%。

为推动第二代连续 SiC 纤维的产业化, 国防科技大学与九江中船仪表有限责任公司合作于 2016 年 5 月在宁波市奉化经济技术开发区筹建了控股子公司宁波众兴新材料科技有限公司, 建设年产十吨级第二代连续碳化硅陶瓷纤维产业化线, 以满足我国国防建设及高端民用装备市场对高性能连续 SiC 纤维的需求。

在“十二五”期间, 厦门大学也开展了第二代 SiC 纤维的工程化技术研究, 并且与福建火炬电子科技股份有限公司合作进行产业化开发。

### 1.2.3 国产第三代 SiC 纤维的现状

“十二五”期间, 国内主要开展了第三代连续 SiC 纤维的关键技术研究。国防科技大学采用两条技术路线制备了两种类型的第三代 SiC 纤维: 一是在第二代 SiC 纤维研制的基础上, 在烧成工艺中采用氢气气氛控制 C、Si 元素组成, 同时获得近化学计量比组成和适当的晶粒尺寸, 研制出了 KD-S

型 SiC 纤维; 另一种方法是通过含铝聚碳硅烷原丝, 采用空气交联引入氧, 利用  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  的高温分解脱除纤维中的氧元素和富余碳, 进一步通过高温烧结实现致密化, 获得了近化学计量比组成和高结晶化, 研制出了 KD-SA 纤维。此外, 厦门大学也在第二代 SiC 纤维的基础上制备了 Hi-Nicalon S 类似的近化学计量比 SiC 纤维<sup>[39]</sup>, 目前已经通过中试生产, 形成了年产 200 kg 纤维的制备能力, 纤维性能与日本同类产品 Hi-Nicalon S 相当。通过与福建火炬电子科技股份有限公司合作, 建成了批量生产线, 目前已经开始试生产。

国防科技大学从上世纪 90 年代开始尝试通过电子束辐照交联降低纤维的氧含量<sup>[40,41]</sup>, 之后又以辐照交联纤维为原料, 采用氢气烧成和惰性气氛高温烧结工艺制备 Hi-Nicalon S 型连续 SiC 纤维<sup>[42,43]</sup>。“十二五”期间研制的 KD-S 型 SiC 纤维性能全面达到 Hi-Nicalon S 纤维水平, 形成了年产百公斤级的小批量试制能力, 并向中航商用发动机有限责任公司、核动力院、上海硅酸盐研究所、核工业第八研究所等应用单位提供产品用于复合材料及构件的研制。目前正在开展吨级工程化关键技术研究。

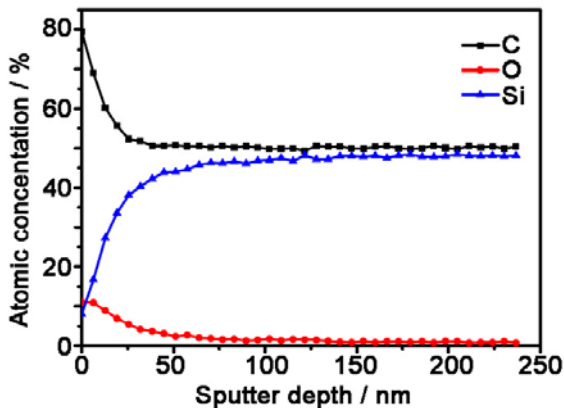


图 6 KD-S 纤维的 AES 分析结果  
Figure 6 AES analysis results for KD-S fiber

KD-S 型 SiC 纤维具有与 Hi-Nicalon S 纤维相似的组成, 氧含量为 1.0 wt%, 纤维的碳硅原子比为 1.05:1, KD-S 纤维表面具有约 50 nm 左右的富碳表面层 (图 6 所示), 纤维内部碳硅元素分布均匀。

KD-S 纤维在惰性气氛中具有优异的耐高温性能, 惰性气氛中 1600°C 处理后强度不降低, 处理温度进一步升高时强度逐渐下降; 1800°C 处理 1 h 后强度为 1.63 GPa, 与 Hi-Nicalon S 纤维相当。KD-S 纤维在氩气气氛中处理是, 温度在 1600°C 之下仍然保持光滑致密表面, 呈细晶结构; 经 1700°C 处理后纤维表面略有粗化, 同时纤维表面有少量颗粒形成; 经 1800°C 处理后

纤维表面明显粗化, 出现较多 SiC 颗粒; SiC 晶粒长大和微量  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相的分解是其力学性能降低的主要原因。单纯的近化学计量比 SiC 纤维在制备温度以上时处于热力学不稳定状态, 其晶粒生长缺乏阻力, 晶粒长大导致缺陷增加, 显著降低了束丝强度。

高结晶性的第三代 SiC 纤维具有更优越的高温稳定性。国防科技大学通过对纺丝级含铝聚碳硅烷合成机理、无机化过程、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  相分解反应、SiC 晶粒生长偏聚等进行系统研究, 实现了对纤维中元素组成和结晶生长的有效调控, 研制出晶粒尺寸为 100 nm ~ 200 nm 的烧结型 SiC 纤维 (KD-SA), 与日本 Tyranno SA 性能水平相当。KD-SA 型纤维具有近化学计量比的元素组成, 氧含量小于 0.5 wt%, 强度 2.3 GPa 左右, 模量 350 GPa 左右, 在氩气中 1900°C 保温 1 h 后强度保留率可达 90%, 是目前国内报道耐温性能最好的 SiC 纤维。KD-SA 纤维不仅具有优异的高温稳定性, 而且具有成本优势。由于采用的是空气不熔化处理而非电子束辐照交联, 纤维的制备成本及其对设备的要求得以大幅降低。目前, 国防科技大学正在进行小批量制备, 下一步将开展系统的工程化关键技术攻关, 尽快实现这种纤维的批量化, 以满足航空航天领域的迫切需求。

### 1.3 发展趋势及建议

#### 1.3.1 发展趋势

随着航空航天技术的不断提升, 陶瓷基复合材料的技术成熟度不断提高, 应用范围不断拓展,

高性能 SiC 纤维也迎来了快速发展的历史机遇期。在这样的大背景下, 连续 SiC 纤维作为战略性关键原材料受到了产、学、研、用各方面的关注, 在产品种类、性能和产量上已有大幅进步, 尤其是第二代 SiC 纤维已经接近日本 Hi-Nicalon 纤维水平。

虽然我国 SiC 纤维研制单位逐步增加, 技术发展速度逐步加快, 但是 SiC 纤维总体与国际先进水平的差距明显, 主要体现在:

(1) 面向 1300°C 以上部件应用需求的第三代 SiC 纤维工程化关键技术还没有完全突破, 尚不具备产业化能力。目前, 国内与 Hi-Nicalon S 型性能相当的 SiC 纤维仍处于工程化阶段, 年产能还只有百公斤级, 产业化能力还依赖于国家需求的牵引。国内与 Tyranno SA 型性能相当的 SiC 纤维仍处于工程化技术研究阶段, 仍需要大幅提高批量化和稳定化水平。

(2) 由于产量、销量、生产效率、管理等方面的原因, 国产 SiC 纤维的制造成本偏高。以第二代连续 SiC 纤维为例, 每公斤纤维的成本在 50000 元以上, 而 Hi-Nicalon 纤维的商品售价每公斤不足 8000 元。在产业化进程中, 纤维价格的降低需要研用双向推动: 一方面研制单位需要不断提升技术、生产和管理水平以降低成本, 另一方面用户部门需要保持稳定、规模化的需求以维持纤维生产线的稳定运行, 从规模上降低原料消耗外成本。

(3) 一直以来, 国外先进纺丝、热处理等设备均对我国严格封锁, 对连续 SiC 纤维的制备技术、工艺设备到产品实施禁运。近年来, 国内 SiC 纤维需要的纺丝、热工装备等设计、制造和控制的能力有明显进步, 但加工精度、控制水平和稳定性与发达国家相比还存在较大差距, 这将影响纤维质量水平及产业化能力长远发展, 不利于未来的国际市场竞争。加快国产化纤维设备质量提升, 全面利用国产化装备制造国产 SiC 纤维, 有利于我国 SiC 纤维的长远发展。

可以预期, 未来我国的 SiC 纤维研发将进入合作与竞争并存的快速发展阶段, 一方面加速第二代、第三代 SiC 纤维的产业化进程, 降低制造成本, 推动 SiC 纤维在航空航天领域的规模应用以及民用核能等领域的应用, 另一方面功能化 SiC 纤维将呈现百花齐放的格局, 围绕特殊应用领域开发专用 SiC 纤维, 围绕组成、尺寸、形态研制具有特殊功能的 SiC 纤维。

### 1.3.2 发展建议

国家对航空航天和武器装备的期待和投入日益提高, 连续 SiC 纤维在航空、航天、空间、核能领域具有重要而广泛的应用空间。针对高推重比航空发动机的迫切需求, 发展第二代和第三代连续 SiC 纤维; 针对高温隐身发动机, 发展宽频带吸波连续 SiC 纤维; 针对核反应堆高可靠性、长寿命和小型化需求, 发展近化学计量比连续 SiC 纤维。坚持自主创新, 坚持军民融合, 坚持研用结合, 在未来 10 年内, 实现系列化 SiC 纤维的产业化, 实现多品种连续 SiC 纤维的高性能、低成本和规模应用。

坚持走自主创新的道路, 发展完全自主知识产权的国产 SiC 纤维产业化技术, 尤其是工艺设备的国产化, 全面打破国外在装备、技术和产品方面的封锁, 进一步提升 SiC 纤维的总体水平, 有利于 SiC 纤维产能放大及产品升级, 同时工艺设备国产化也能够显著降低设备的投入成本。

坚持军民融合, 瞄准武器装备的规模需求发展 SiC 纤维产业化, 以国家投资和社会资本相结合, 形成军民两用 SiC 纤维市场化。坚持研用结合, 充分发挥企业、科研院所、应用单位的各自优势。在装备应用方面, 由应用单位提出装备应用考核验证的对象, 结合纤维材料研制与生产单位、复合材料和构件研制单位、加工单位等多家国内资源, 以联合攻关加快新产品的应用转化速度。在产业化方面, 选择市场需求明确、需求量大的产品, 通过科研院所和企业单位在研制、工程化和产业化力量的结合, 加速产品的市场化, 降低价格。

## 2 氮化硅纤维

氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 是一种强共价键化合物, 主要包括  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  两种晶体结构, 均为六方晶型。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  为低温稳定相, 在  $1400^\circ\text{C}$  以上会通过溶解沉淀的形式向  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  转变。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  均以  $\text{SiN}_4$  四面体为基本单元, 二者可以通过绕 C 轴法线方向  $180^\circ$  旋转而相互转化。坚固稳定的三维空间网络结构赋予  $\text{Si}_3\text{N}_4$  优异的力学性能、化学稳定性和耐热性。在高温氧化环境中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面可生成致密的  $\text{SiO}_2$  膜, 阻碍氧的进一步扩散, 使其具有优异的抗高温氧化性能。

作为一种重要的结构陶瓷, 目前  $\text{Si}_3\text{N}_4$  已在工业领域获得广泛应用。例如, 由于抗弯强度高 (可达  $1.2\text{ GPa}$ )、抗压强度高 (可达  $4.5\text{ GPa}$ ),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可用于制造轴承、气轮机叶片等构件<sup>[44]</sup>; 由于具有优异耐磨损、耐化学腐蚀特性,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可用于制造泵体、球阀、过滤器等部件; 由于其耐熔融金属腐蚀及抗热震性能优良,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可用于制造冶金工业中金属热处理磨具, 如坩埚、内衬, 热电偶套管、发热体夹具等<sup>[45]</sup>。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的介电常数为  $4\sim 8$ , 介电损耗为  $0.004\sim 0.01$ <sup>[46]</sup>, 并且通过控制陶瓷中的孔隙尺寸和孔隙率, 还可以在力学性能可用的前提下, 进一步把介电常数降低至  $4$  以下, 介电损耗可降低到  $0.004$  以下, 使其具有优良的透波性能。目前, 无压烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等陶瓷体系已用于导弹天线罩等透波构件的研制<sup>[47,48]</sup>。

连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维是指由有机先驱体转化法制备的以 Si、N 为主元素、同时含有 C、O 等杂质元素的高性能连续陶瓷纤维。该纤维一般呈非晶态结构, 它保留了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷高强度、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀等特性, 是高温结构复合材料的理想增强体。此外, 它具有高温电阻率高、导热率低的特点, 在高温电绝缘、高温隔热等领域中也具有广泛的应用前景<sup>[49-51]</sup>。

近年来, 超高音速导弹的快速发展对耐高温透波陶瓷纤维提出了迫切需求<sup>[52]</sup>。目前, 国内外高温透波材料的增强体主要为石英纤维<sup>[53]</sup>。石英纤维具有高强度、低密度特性, 且介电损耗低 (室温下  $\tan\delta=0.0002$ ), 可以实现宽频透波。但是, 石英纤维在高于  $900^\circ\text{C}$  的温度下会因晶粒粗化而导致强度迅速下降, 从而显著降低复合材料性能<sup>[54]</sup>。随着中远程精确制导导弹的快速发展, 新一代导弹的速度提高, 天线罩的工作温度已经提升到  $1000^\circ\text{C}$  以上, 且工作环境更加恶劣, 这对高温透波材料提出了新的需求。连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的耐温性能优于石英纤维, 且当碳含量控制在  $5\text{ wt}\%$  以下时, 纤维具有良好的高温透波性能, 因此有望替代石英纤维, 用于制备新一代高马赫数导弹天线罩<sup>[55]</sup>。

### 2.1 氮化硅纤维的制备工艺

1974 年, 德国 Bayer 公司的 Verbeek<sup>[56]</sup> 首先报道了含有氮化硅组分陶瓷纤维的制备方法: 采用三氯硅烷 ( $\text{HSiCl}_3$ ) 与一甲胺 ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) 作为原料合成聚碳硅氮烷 (Polycarbosilazane, PCSZ), 并以此为先驱体制备出含有氮化硅和碳化硅两相结构的陶瓷纤维。在此基础上, 各国科研人员以获得高纯度氮化硅组分为目标, 相继开发出多种不同的制备路线。

上世纪 80 年代, 美国 Dow Corning 公司以六甲基二硅氮烷 ( $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ ) 和三氯硅烷 ( $\text{HSiCl}_3$ ) 为原料合成了可熔融纺丝的氢化聚硅氮烷 (Hydridopolysilazane, HPZ) 先驱体<sup>[57]</sup>。该先驱体经熔融纺丝, 再经过化学气相交联以及高温烧成制备出了连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维<sup>[58,59]</sup>。该技术路线的工艺过程如图 7 所示。

法国 Domaine 大学<sup>[60-64]</sup>以等摩尔的二甲基二氯硅烷 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) 与 1,3-二氯-1,3 二甲基二硅氮烷  $[(\text{MeSiHCl})_2\text{NH}]$  为原料, 在较低的温度下合成了低聚物聚硅杂硅氮烷 (PSSZ); 将 PSSZ 在较高温度下热处理, 通过缩合反应向 PCSZ 转化; 通过测定气体逸出和观察粘度变化来控制反应程度; 最后除去不溶物和少量可挥发的低聚物, 得到一定分子量和交联度的 PCSZ 产物。PCSZ 经熔融纺丝制得原丝, 通过空气气氛氧化交联或在  $\gamma$  射线中辐照交联实现不熔化, 而后在惰性气氛下进行高温热解和烧成, 制备出了连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维。纤维制备技术路线如图 8 所示。

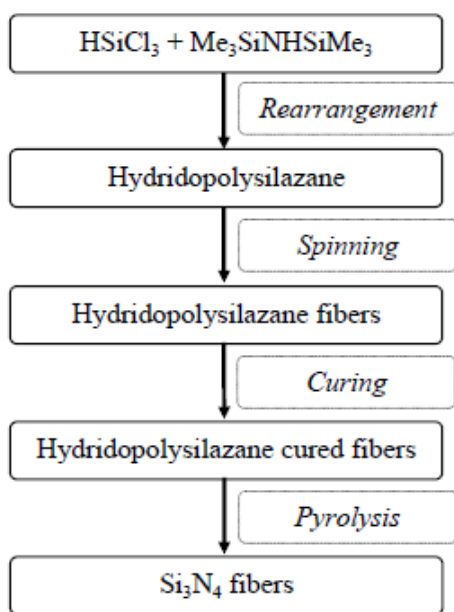


图 7 Dow Corning 公司制备连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维流程  
Figure 7 Manufacturing process for continuous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fiber developed by Dow Corning Corporation

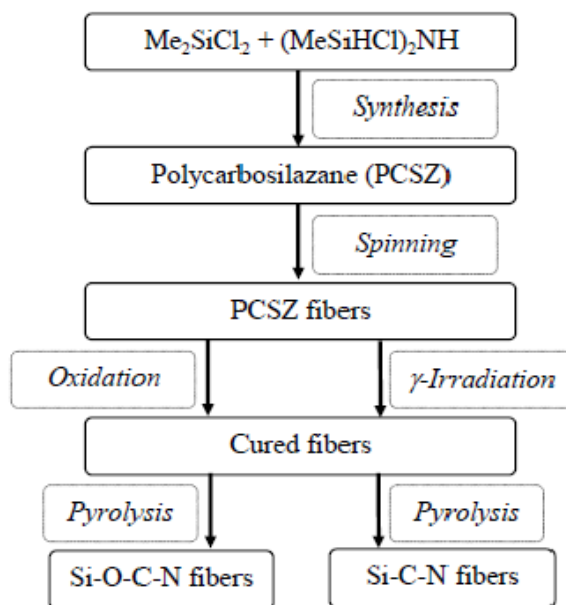


图 8 Domaine 大学制备连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维流程  
Figure 8 Manufacturing process for continuous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fiber developed by Domain University

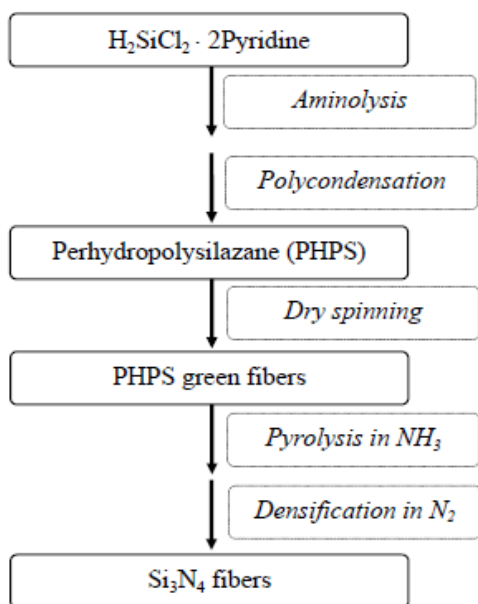


图 9 东亚燃料公司制备连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维流程  
Figure 9 Manufacturing processes for continuous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fiber developed by Tonen Fuel Corporation

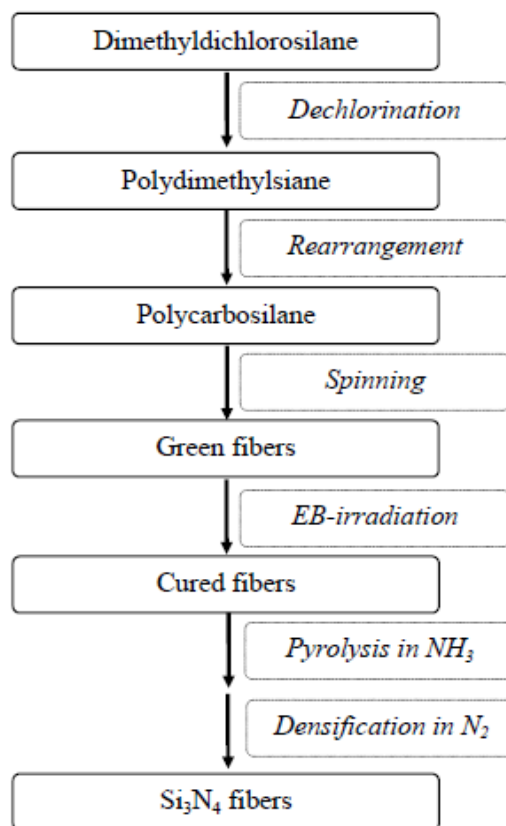


图 10 日本 AERI 制备连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维流程  
Figure 10 Manufacturing processes for continuous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fiber developed by AERI of Japan

表 5 典型连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维化学组分与性能  
Table 5 Composition and properties of typical continuous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fibers

Manufacturer	Composition / wt %				Tensile strength /GPa	Elastic modulus /GPa	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Diameter / $\mu\text{m}$
	Si	N	C	O				
Dow Corning <sup>[59]</sup>	59.0	28.0	10.0	3.0	2.5	230	2.5	12
Domain University <sup>[63]</sup>	59.0	14.0	24.0	3.0	2.4	210	2.5	16
Tonen Corporation <sup>[65]</sup>	62.5	34.3	0.4	3.1	2.2	299	N.A.	10~30
AERI, Japan <sup>[67]</sup>	58.0	35.0	4.0	3.0	2.0	120	2.3	15

日本东亚燃料公司<sup>[49,65]</sup>采用二氯硅烷 ( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ) 作为原料, 经过氨解与聚合反应制备出全氢聚硅氮烷 (Perhydropolysilazane, PHPS) 先驱体。PHPS 在组成上只含有硅、氮元素, 不存在其它残留在陶瓷产物中的元素。此外, PHPS 结构中存在较多 Si-H 键和 N-H 键, 使得其具有较高的反应活性, 受热容易自身交联导致不再熔融, 但可以溶于有机溶剂。因此, PHPS 可以进行干法纺丝, 然后在惰性气氛或氨气气氛下热处理、高纯氮气下致密化处理得到纯度较高的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维。该路线的制备工艺如图 9 所示。

日本原子能研究所 (Atomic Energy Research Institution of Japan, AERI) 和日立电线公司<sup>[66,67]</sup>另辟蹊径。他们并非采用含氮的聚合物作为先驱体, 而是直接利用制备连续 SiC 纤维的原料聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, 经熔融纺丝获得原丝。原丝经电子束辐射交联实现不熔化, 交联丝在  $\text{NH}_3$  气中热解并氮化, 而后在氮气气氛中高温烧成, 制备出连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维。由于先驱体 PCS 对空气中的水、氧等不敏感, 因此该路线适合制备性能稳定的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷纤维。其制备工艺流程如 10 所示。

表 5 列举了上述四种路线分别制备的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的化学组成和性能。对比可知, 受有机先驱体结构、纤维原丝不熔化处理工艺及热解工艺的影响, 连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维产物具有不同的组成、结构与性能。美国 Dow Corning 公司和法国 Domaine 大学分别研制的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维中碳含量高于 5 wt%, 不适合在透波领域应用。能够用于透波材料的主要是日本东亚燃料公司以及日本原子能研究所/日立电线公司研制的高纯  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷纤维。然而, 日本东亚燃料公司采用的原料二氯硅烷是一种易爆易燃的危险化学药品, 对水、氧均非常敏感, 且氨解时生成的副产物容易堵塞管路, 所以合成 PHPS 难度较大, 限制了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的规模化制备。

日本原子能研究所和日立电线公司所采用的先驱体 PCS 与制备连续 SiC 纤维的先驱体相同, 批量合成技术已经成熟, 成本较低, 有利于降低  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的成本, 并有利于后续产业化。另外, 该技术路线的无氧电子束交联工艺也与 SiC 纤维一致, 交联技术也相对成熟。

因此, 从成本和技术难度来说, 采用 PCS 先驱体法制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维具有良好的基础, 从而具有较为明显的技术和成本优势。据报道, 利用该技术路线已经生产出商品名为 Sinber<sup>®</sup> 的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维产品, 但是一直没有后续产业化和应用的报导。

国内研制连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的主要单位是厦门大学和国防科技大学。厦门大学采用 PCS 纤维脱碳的技术路线, 与日本原子能研究所/日立电线公司的制备方法类似。国防科技大学在上世纪 90 年代尝试了以聚硅氮烷为先驱体的技术路线, 但随后也转入 PCS 纤维脱碳技术路线<sup>[55]</sup>。

## 2.2 氮化硅纤维的微结构及其高温稳定性

Lipowitz 利用透射电子显微镜 (TEM)、小角 X 射线散射 (SAXS) 等技术研究了美国 Dow Corning 公司连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的微观结构<sup>[59]</sup>。结果表明, 利用 HPZ 制备出的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维呈非晶态,



且均匀分散着大量的闭合微孔。图 11 为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维中孔洞结构示意图<sup>[59]</sup>。Lipowitz 分析了该纤维中微孔的形成机理：在热解过程中，纤维发生接近 4 倍的体积收缩，并生成大量气体；由于纤维直径小且比表面积高，热解释放的气体可以通过形成大量的“纳米通道”排出纤维；在更高温度（800°C ~ 1200°C）的热解过程中，非晶态纤维的致密化过程类似于液相流动机理，主要驱动力是表面自由能的降低。因此，纤维因排气形成的柱状“纳米通道”在表面能作用下形成了球形闭合孔洞。这与水龙头中流下的水柱崩塌为液滴的原理类似。

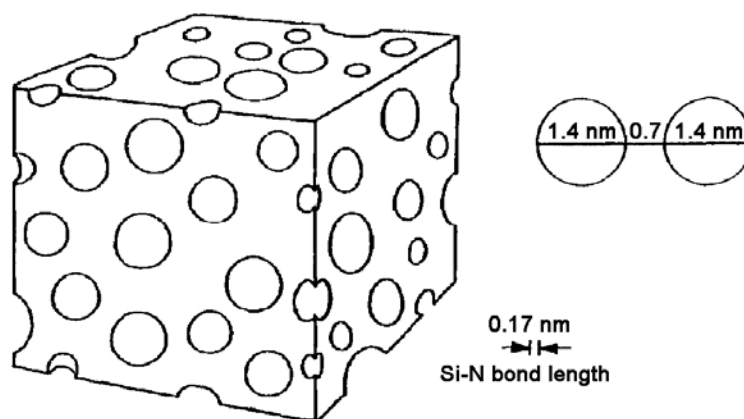


图 11 以 HPZ 为原料制备的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维孔隙结构示意图 (热解温度 1100°C, 孔隙率为 20%)  
Figure 11 Representation of porosity in HPZ ceramic fiber pyrolyzed at 1100°C (pore volume fraction, 0.2)

Brennan 等人<sup>[68]</sup>将 Dow Corning 公司的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维与钡铝硅酸盐玻璃基体复合，研究了纤维结构的稳定性。结果显示，由 HPZ 制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维表面非常活泼，与钡铝硅酸盐玻璃基体复合时，基体中的 Ba、Mg、Al、Si、O 等元素会迅速地扩散至纤维表层，并通过纤维的空隙扩展至整个纤维，导致  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维在高温下由非晶态结构快速晶化为  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  相，从而导致力学性能降低。因此，HPZ 型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维作为增强体用来制备陶瓷基复合材料前，需要在纤维表面涂覆一层保护涂层，以减少纤维表面与基体之间的反应。

Bansal 等人<sup>[69]</sup>在 Dow Corning 公司的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维表面分别涂覆了 BN、BN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、BN/SiC 等三种不同的涂层，并对这三种涂层的效果进行了对比研究。沉积 BN 涂层后， $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的拉伸强度提高，这主要是因为非晶态 BN 结构均匀，涂层平滑，一定程度地覆盖了纤维的表面缺陷。沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$  或者 SiC 后，由于涂层为多晶结构，表面粗糙，且纤维束外和束内沉积厚度不均，导致  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维强度出现明显下降。

Gilkes<sup>[70]</sup>利用中子散射和核磁共振技术研究了 Dow Corning 公司非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的微观结构，结果发现该纤维非晶结构中局部富 Si，并以纳米颗粒的形式存在；而一部分碳也以自由碳的形式析出。在 1400°C 保温 100 h 之后，纤维中的非晶氮化硅结晶为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，且析出了少量方石英，导致力学性能显著降低。

日本东亚燃料公司的 Matsuo 等人<sup>[71]</sup>研究了该公司生产的非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维在 1400°C ~ 1500°C 高温氮气气氛下的结晶行为。结果表明，结晶主要发生在表面，原因是纤维表层氧化后释放出的 SiO 与  $\text{N}_2$  在纤维表面发生了气相反应。如果在热处理过程中用 BN 粉末将纤维包埋，则结晶行为被显著抑制，即便在 1400°C 保温 100 h，该  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维也未发生明显结晶。

日本日立电线公司的 Kamimura 等人<sup>[67]</sup>研究了 Sinber<sup>®</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维在空气中高温热处理 1 h 后力学性能和电学性能的变化规律，并与 SiC 纤维、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维及石英纤维进行了对比，结果如图 12 所示。

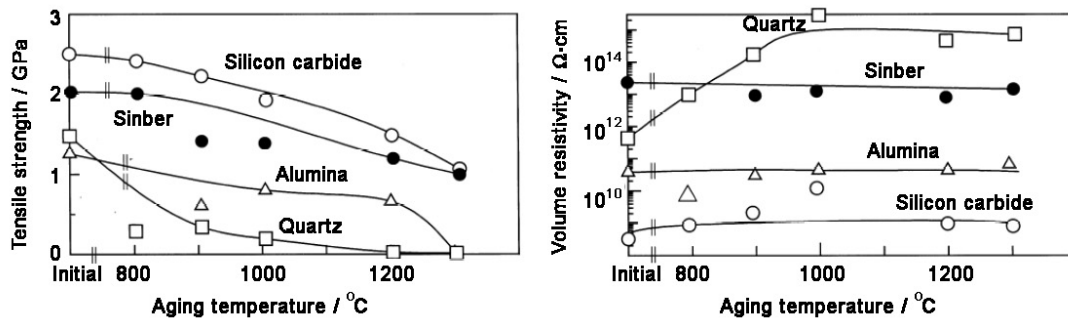


图 12 日本原子能研究所研制的 Sinber<sup>®</sup> 型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维及 Nicalon 型 SiC 纤维、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维及石英纤维在空气中保温 1 h 后的残余强度和电阻率 (冷却后室温测试) 变化规律

Figure 12 Heat resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fiber (Sinber<sup>®</sup>) and other ceramic fibers on tensile strength and electric resistance. (Each fiber was aged for 1 h in air at various temperatures and measured at room temperature after aging)

可以看出, 随着热处理温度由 800°C 升高至 1300°C, Sinber<sup>®</sup> 纤维的强度保持率超过 50%, 略高于连续 SiC 纤维 Nicalon NL-202。而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维和石英纤维在 1300°C 热处理后完全丧失强度。另外, Sinber<sup>®</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维在高温处理后电阻率一直维持在 10<sup>13</sup> Ω·cm (室温测试), 表明其具有良好的高温绝缘性能及稳定性。

### 2.3 氮化硅纤维的高温氧化行为

连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维的主要应用环境是高温氧化气氛, 因此研究纤维在高温氧化环境中的结构与性能稳定性是评价纤维可用性的重要依据。目前已有较多关于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料氧化行为的研究报道, 但主要集中在热压 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等多晶陶瓷块体<sup>[72-78]</sup>。研究表明, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化行为与 SiC 等硅基陶瓷既具有相似性, 又存在明显差异。这主要是由于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在一定条件下会氧化生成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 等 Si-N-O 三元氧化物, 进一步抑制了氧化介质的向内扩散。因此, 与 SiC 材料相比, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有更低的氧化速率和更高的氧化活化能。而先驱体转化制备的连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维多为非晶结构, 且具有复杂多样的化学组成, 其氧化行为与块体陶瓷存在较大差异。

法国 Domaine 大学对该单位研发的连续氮化硅纤维在干燥氧气中 (常压) 的氧化行为进行了研究<sup>[64]</sup>, 发现纤维氧化导致 SiO<sub>2</sub> 涂层的生成, 并同时释放出一氧化碳和氮气。在 1000°C ~ 1400°C 之间, 氧化层生长动力学符合抛物线定律, 氧化过程表现为扩散控制机制。图 13 对比了法国 Domaine 大学 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维及其他多种硅基材料的氧化动力学曲线, 可以看出, 先驱体转化制备的连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维氧化速率显著高于纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Arrhenius 曲线中的抛物线速率  $K_D$  值越

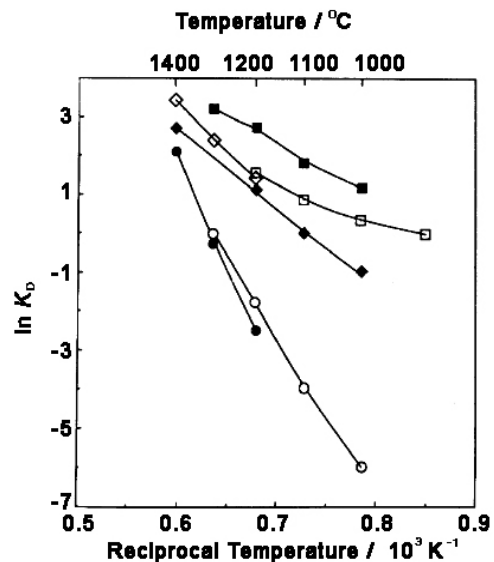


图 13 几种硅基材料的动力学抛物线常数  $K_D$  随温度的变化规律

Figure 13 Arrhenius plots showing the thermal variations of the kinetic parabolic constants  $K_D$  for the oxidation of some Si-based ceramics: (□) SiC fibers derived from PCS fibers<sup>[79]</sup>, (●) bulk Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[80]</sup>, (■) silicon single crystal (111)<sup>[81]</sup>, (○) CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[81]</sup>, (◆) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fibers derived from PCSZ<sup>[64]</sup>.

小,氧化速率越低),而略低于单晶硅及 SiC 材料。计算得到该  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维的氧化活化能为 170 kJ/mol, 介于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 SiC 陶瓷之间。

李永财<sup>[82]</sup>研究了 PCS 转化制备的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维在干、湿空气环境中 800°C ~ 1300°C 的氧化行为。TEM 分析表明,利用 PCS 转化制备的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维为非晶态微孔结构。纤维在干、湿空气中高温氧化后形成的氧化层结构具有明显差异。干空气中形成单层氧化层,而湿空气中则形成复杂的多层结构(图 14)。导致这一差异的主要原因是湿空气中的水气加速了氧化传质,导致氧化层厚度增加和晶化程度提高。在此情况下,氧化气体和产物气体的扩散机制更加复杂,最终形成多层结构。值得注意的是,在 1000°C ~ 1300°C 之间,湿空气氧化后纤维的残余强度高于干空气氧化,这主要是因为湿空气中纤维/氧化层界面的产物气体能够在快速传质作用下向外逃逸,导致界面缺陷相对少,提高了强度保留率。

## 2.4 氮化硅纤维的应用

目前,国际上仅有少量关于 Sinber<sup>®</sup> 纤维应用的资料,主要的应用目标是高温隔热和高温绝缘,而其在导弹天线罩等军事方面的用途尚未见公开文献报道。

### 2.4.1 高温隔热

图 15 是利用 Sinber<sup>®</sup> 纤维制备的织带和管套产品照片<sup>[67]</sup>。织带为平纹,带宽 20 mm,厚 0.4 mm。

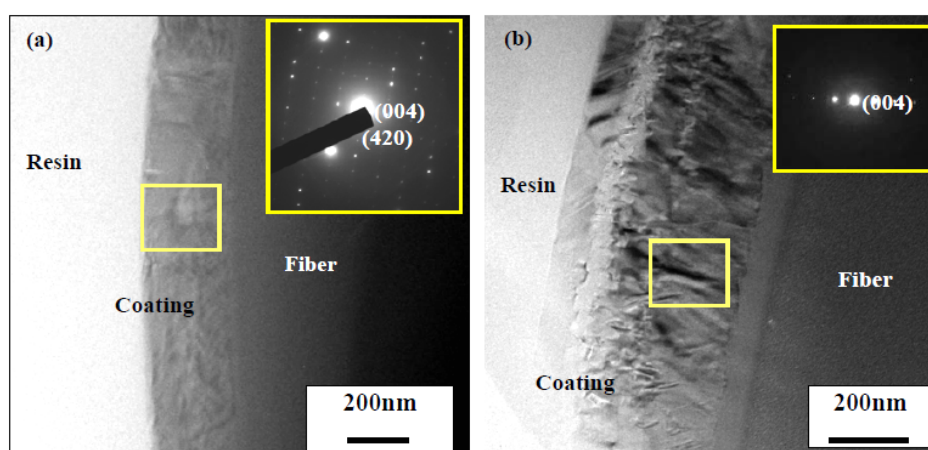


图 14 PCS 转化制备的连续  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维经 1300°C 氧化 1 h 生成的氧化层 TEM 图: (a) 干空气; (b) 湿空气  
Figure 14 TEM observations on PCS-derived  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fiber after being oxidized in (a) dry and (b) wet air at 1300°C for 1 h.

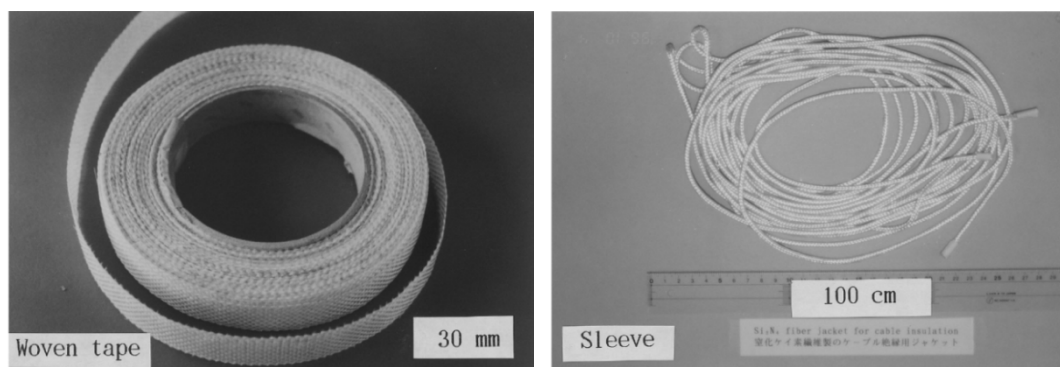


图 15 Sinber<sup>®</sup> 纤维织带和管套产品照片  
Figure 15 Photographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fiber (Sinber<sup>®</sup>) woven tape and sleeve

管套厚度为 0.5 mm, 内径为 5 mm。它们都可以独立使用或制备成复合材料用于高温隔热领域。

### 2.4.2 电线和电缆绝缘

研究人员原位测试了 Sinber<sup>®</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维在高温惰性气氛中的电阻率变化规律, 并与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维进行了对比<sup>[67]</sup>, 结果表明 Sinber<sup>®</sup> 纤维电阻率在 200°C 以下都维持在  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , 而后随着温度升高开始下降, 到 900°C 时下降至  $6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。但即便如此, 这一数值也显著高于同温度下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维的结果 (约  $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )。这表明 Sinber<sup>®</sup> 纤维在高温绝缘领域具有一定的应用优势。

图 16 为额定电压为 600 V 的电缆以及利用 Sinber<sup>®</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维带制造的绝缘套。这种电缆的目标服役温度是 1000°C, 主要应用在核聚变反应堆等苛刻实验环境中。

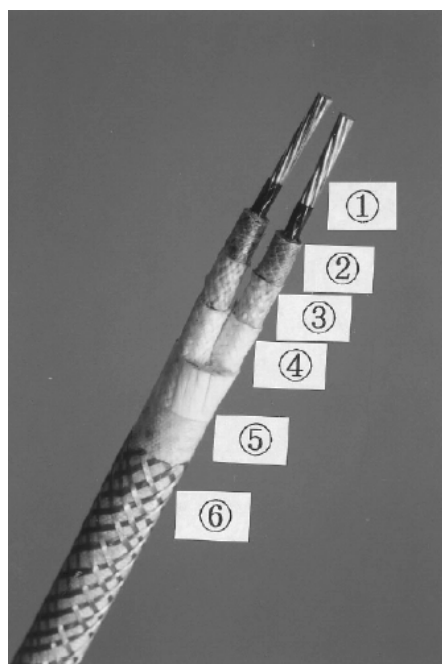


图 16 Sinber<sup>®</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维带制造的耐高温电缆绝缘套 (外径 10 mm)

Figure 16 Wire cable manufactured using Sinber<sup>®</sup> as insulation material for high-temperature applications (The outer diameter is 10 mm): (1) conductor; (2) mica tape; (3) Sinber tape; (4) Sinber braid; (5) Sinber tape; (6) metal braid.

## 2.5 小结

连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维由于具有优异的高温力学性能、抗高温氧化性能和透波性能, 尤其适用做高温透波陶瓷基复合材料的增强体。此外, 连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维还可用做陶瓷基复合材料以及金属基复合材料的增强体, 或者直接用于高温隔热和高温绝缘领域。与其它高性能陶瓷纤维相比, 目前国内外连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维技术成熟度有待进一步提高, 并且在纤维性能评价、工艺适应性及对应的复合材料制备工艺等一系列相关工作方面仍需要加强。

## 3 氮化硼纤维

氮化硼 (BN) 纤维是一种重要的无机纤维材料, 具有类似于石墨的层状晶体结构, 又称“白石墨”。BN 纤维具有良好的热稳定性、耐高温、耐化学腐蚀、电热性能、耐辐射、抗氧化性以及高吸收中子的能力, 惰性条件下 2500°C 以及氧化气氛中 850°C 保持结构稳定, 在航空、航天、新能源及核工业电子等高端技术领域有着极为广阔的应用前景。

BN 纤维由于其兼备了 BN 陶瓷材料以及纤维材料所特有的优异性能<sup>[83-87]</sup>, 世界上许多国家都相继开始了对 BN 纤维的研制, 并取得了很大进展<sup>[88-92]</sup>。自上世纪中期以来, 以美国和俄罗斯为代表的发达国家一直投入大量人力与财力从事 BN 纤维及其复合材料的研究与开发, 目前已实现规模化生产, 并应用于新型武器、航天飞行器、高能电池以及民用领域。发达国家一直将 BN 纤维制备的关键技术对其他国家进行技术封锁, 产品列为重要的战略禁运物资。

目前 BN 纤维的常用制备方法主要有无机前驱体法、有机前驱体法两种<sup>[93]</sup>。

### 3.1 无机前驱体法制备 BN 纤维

无机前驱体法是利用硼酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为原料制备 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体纤维, 该纤维在约 1100°C 氨

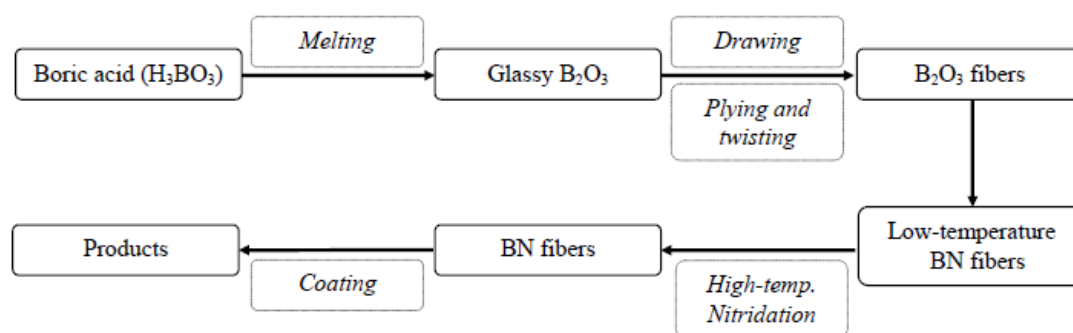


图 17 无机前驱体法制备 BN 纤维工艺流程  
Figure 17 Process for fabricating BN fibers from inorganic precursors

气气氛以及约 2000°C 氮气气氛下热处理后即可转化为 BN 纤维，其基本工艺流程见图 17。

国外采用无机前驱体法制备 BN 纤维的研究最早起源于 20 世纪 60 年代美国金刚砂公司的工作。该公司以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维作为前驱体制备 BN 纤维。Economy 等人<sup>[94-97]</sup>于 1967 年报道了以 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为原料制备 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体纤维，该纤维在 NH<sub>3</sub> 及 N<sub>2</sub> 气氛中高温 (200 ~ 800°C) 氮化反应转化为 BN 纤维：



在此工艺过程中，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体纤维的氮化是一个很重要的环节，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维的直径、NH<sub>3</sub> 浓度、反应温度、反应时间等是影响最终 BN 纤维性能的主要因素。

随后，Lindemanis 等人<sup>[98]</sup>采用热力学和动力学方法揭示了由 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维作为前驱体制备 BN 纤维过程中纤维的氮化反应机理，通过热力学分析发现，在低温阶段 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维氮化的主要化学反应为：

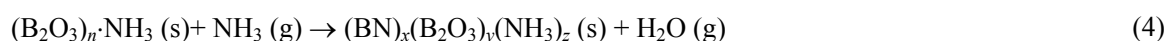


进一步研究发现，式 (2) 所描述的反应分三步进行。第一步，在温度超过 200°C 时，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维与 NH<sub>3</sub> 发生反应生成络合物：



其中， $n$  大于 3。这种络合物具有比 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高的熔点，该络合物的形成使得纤维稳定性提高，有利于纤维的进一步氮化。

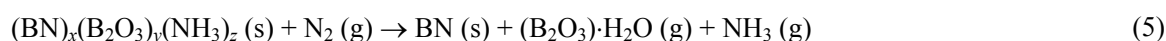
在温度高于 350°C 时，上述络合物与 NH<sub>3</sub> 形成 BN 环，同时水分作为副产物排出。此反应可以写成：



其中， $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $n$  均为变量，主要取决于反应条件如热处理时间、NH<sub>3</sub> 浓度以及加热速率等。

由式 (4) 可知，NH<sub>3</sub> 稳定地在细纤维表面扩散形成复杂络合物，该络合物与 NH<sub>3</sub> 反应产生水。随着反应的进行，N 含量增加，纤维的软化点也相应提高以保证纤维的形状。因此，调整升温速率对于防止纤维熔融是至关重要的。

高温处理可以使纤维结构中的类石墨结构形成并长大。当温度达到 1900°C 时，纤维完全转化为 BN 纤维。这一步可以用式 (5) 表示：



此步骤中，BN 纤维形成并释放出 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 以及 NH<sub>3</sub> 等气相。

Wang<sup>[99]</sup> 对 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维作为前驱体制备 BN 纤维的制备工艺进行了详细研究, 得到这一工艺的具体过程及要求为: 将 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维置于长约 75 cm 的管式炉中, 在 NH<sub>3</sub> 气氛中氮化, 纤维挂在镍铁合金的架子上, 施加一个张力以拉伸纤维。氮化过程一般分为三个温度阶段: 250°C、450°C 和 1100°C。温度需要控制好且要缓慢升温以防止纤维在转变之前粘连。

从以上介绍可以看出, 无机前驱体法制备 BN 纤维的特点是工艺简单、成本低廉。但是, 这一制备工艺也存在一些问题。首先, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维是无定形结构, 在 NH<sub>3</sub> 中反应生成的 BN 纤维基本不会产生晶体的择优取向生长, 纤维是由涡轮层状 BN 晶体组成, 因此用该方法制造连续 BN 纤维时需对纤维进行热拉伸以提高其结晶取向度, 改善纤维性能。其次, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 极易吸潮, 前驱体纤维吸潮会导致 BN 纤维表面形成大量缺陷, 严重影响 BN 纤维的性能, 甚至使纤维粉化。另外, 由于氮化反应是非均相反应, 在氮化过程中, 位于前驱体纤维中心的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不易氮化, 最终形成的 BN 纤维芯部可能存在有部分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 即形成所谓的“皮芯结构”。

### 补充材料 A SiBN 陶瓷纤维

SiBN 纤维是耐 1400°C 以上温度透波纤维首选材料。中国科学院化学研究所自 2012 年以来开始尝试研制纺丝级 SiBN 前驱体, 评价了其纺丝和烧结性能。

SiBN 前驱体的合成路线如图 A1 所示。产物室温下为浅黄色粘稠液体, 经 220°C 预聚后转化成浅黄色透明固体, 软化点 90°C ~ 110°C。

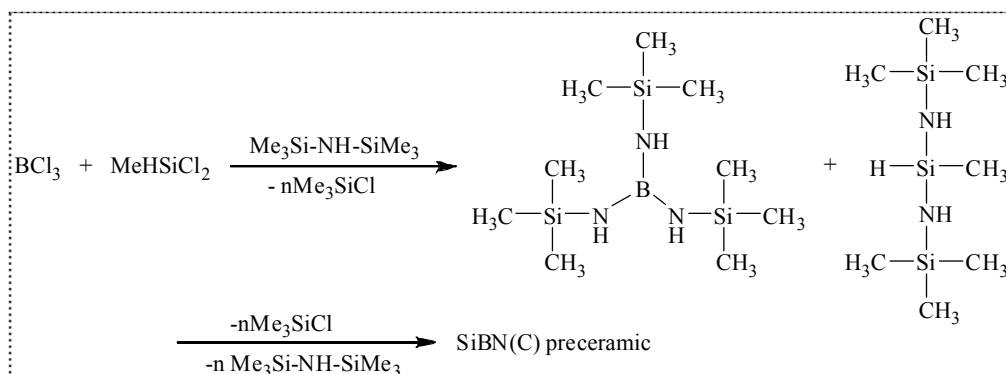


图 A1 SiBN 前驱体合成路线  
Figure A1 Schematic diagram of the synthetic route for SiBN precursors

为保证纺丝熔体稳定性同时有利于提高不熔化工艺适用性, 熔纺工艺用前驱体需要具备以下特点: (1) 线性结构多, 支化结构少; (2) 分子量分布窄; (3) 不能含有固体杂质; (4) 分子量高、软化点高。通过加热预聚 SiBN 前驱体, 发生低分子间端基聚合反应可得到高分子量前驱体。采用 GPC 对预聚反应过程进行跟踪, 发现分子量增长主要发生在 180°C ~ 230°C 区间; 随着预聚时间延长, 体系粘度增大, 产物分子量变宽。对照已经成功应用于纺丝的聚碳硅烷前驱体, 通过控制预聚反应温度和增强搅拌效果, 成功制备了分子量分布 < 3.5 的窄分散 SiBN 前驱体, 打通了纺丝级 SiBN 前驱体制备工艺。

通过 8 孔纺丝机熔融纺丝实验评价了具有不同分子量和软化点 SiBN 前驱体的可纺性能, 经过优化确定了纺丝级 SiBN 前驱体制备工艺参数, 并实现单批次 30 kg 级制备。在 100 孔大型纺丝机成功获得连续了 SiBN 纤维原丝, 纤维直径 16 μm, 表面光滑, 连续均匀, 说明所制备的 SiBN 前驱体可纺性能优良。

针对以上问题, 上世纪 90 年代, 美国海军研究局/美国国防部 (ONR/ARPA) 联合计划<sup>[100]</sup> 委托 Owens Coming 公司研制了细旦、结构稳定的 BN 纤维。这一工作取得了至少两方面的重要进展: (1) 通过拉制直径在 3  $\mu\text{m}$  左右的  $\text{B}_2\text{O}_3$  纤维, 缩短氮化周期, 将 BN 纤维的连续氮化时间缩短到几十分钟 (以前的氮化时间在 30 h ~ 40 h); (2) 在低于 1100°C 的条件下对纤维前驱体施加张力从而获得理想的晶体取向, 提高了纤维稳定性, 并实现了工业化生产。

我国关于 BN 纤维制备的研究最早出现于 1976 年。当时, 山东工业陶瓷研究设计院高庆文研究小组采用无机前驱体法制备出了定长 BN 纤维和连续 BN 纤维, 获得了具有较高性能指标的产品。近年来, 山东工业陶瓷研究设计院张铭霞研究小组<sup>[101-104]</sup> 在无机前驱体法制备 BN 纤维方面取得了一些进展。该小组制备出了性能优异的纤维 (直径 4  $\mu\text{m}$  ~ 6  $\mu\text{m}$ , 拉伸强度 800 MPa ~ 1000 MPa), 建立了年产百公斤级生产线并制备出了 BN 纤维制品 —— BN 纤维隔膜以及 BN 纤维复合材料。

### 3.2 有机前驱体法制备 BN 纤维

前驱体转化法是以具有可溶、可熔等特性的有机聚合物为前驱体、经高温热分解实现有机聚合物向无机陶瓷转化的方法与工艺。其最显著的特点包括: (1) 热解温度低, 杂质含量低, 可制备高纯陶瓷; (2) 利用有机前驱体可熔、可溶特性, 可制备粉体、薄膜、泡沫、纤维等各种形态的陶瓷材料; (3) 通过对前驱体分子的结构设计, 可实现对最终产物结构和功能的调控; (4) 通过控制前驱体聚合物中组分的均匀分布, 可实现最终产物组分和结构的均一性, 减少材料结构和功能缺陷。

有机前驱体法制备 BN 纤维的工艺路线如图 18 所示: 首先利用含硼、氮的小分子为原料合成前驱体单体 (Monomer precursor), 在一定条件下进行分步合成和聚合, 生成具有一定可纺性的聚合物前驱体 (Polymer precursor); 根据聚合物前驱体可溶性或者可熔性特性, 采用湿法或熔融法纺丝法得到聚合物前驱体纤维; 经过不熔化处理后, 在  $\text{NH}_3$  或  $\text{N}_2$  气氛中高温热解, 最终获得 BN 陶瓷纤维。

在硼化学的发展过程中, 与有机前驱体法制备 BN 纤维技术产生和发展密切相关的主要有三个

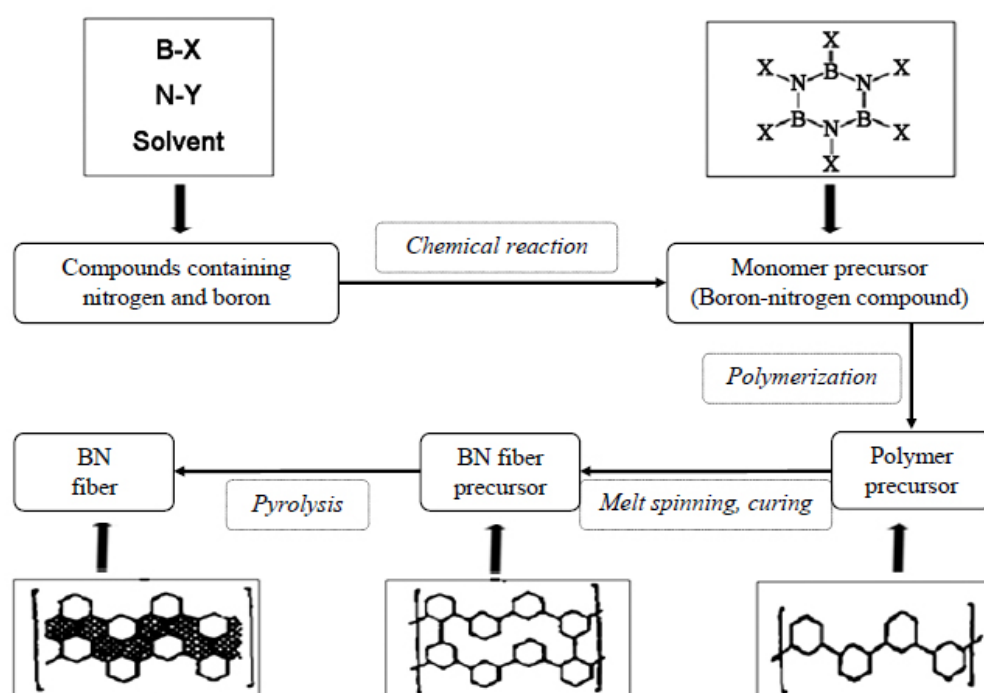


图 18 有机前驱体法合成 BN 陶瓷纤维的工艺路线  
Figure 18 Process for fabricating BN fibers from organic precursors

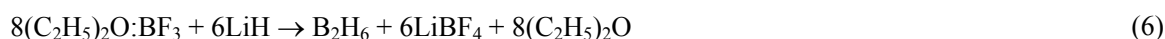
阶段: 探索合成各种硼氢及硼氮化合物的准备阶段、设计合成多种 BN 有机前驱体聚合物的发展阶段以及大力开发 BN 纤维制备工艺的攻关阶段。分述如下。

### 3.2.1 探索合成各种硼氢及硼氮化合物的准备阶段

20 世纪前期和中期, 科技工作者合成了多种含硼化合物, 为后期开发 BN 前驱体聚合物提供了坚实的基础。和氮化硼有机前驱体关系紧密的含硼化合物主要有硼烷 ( $B_2H_6$ )、环硼氮烷 ( $B_3N_3H_6$ )、B-三氯环硼氮烷 ( $Cl_3B_3N_3H_3$ ) 和三烷胺基硼烷 [ $B(NHR)_3$ ] 等。

**硼烷的合成:** 1912 年, Stock 和 Massenez 合成了只含硼和氢这两种元素的一系列硼烷<sup>[105]</sup>, 其中最简单和最重要的是乙硼烷, 其它硼烷几乎都可以由乙硼烷加热缩合合成。此后 40 多年里, 基于乙硼烷的制备原理, 又开发出了硼化镁氢化<sup>[106]</sup>以及氢气与卤化硼的混合气体电弧放电<sup>[107]</sup>等制备方法, 但这些制备方法效率都很低。

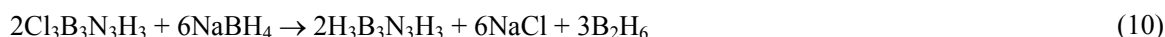
1952 年, Schlesinger 和 Brown 等人<sup>[108]</sup>发明了用氟化硼 ( $BF_3$ ) 与氢化锂 (LiH) 或三(甲氧基)硼氢化钠 [ $NaBH(OCH_3)_3$ ] 反应制备乙硼烷的高效制备工艺, 这一工艺所依据的化学反应如下:



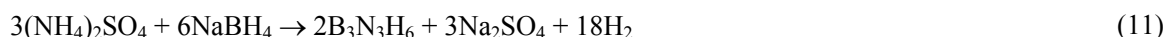
**环硼氮烷的合成:** 环硼氮烷又称全氢环硼氮烷, 为硼氮六元环结构, 环上三个硼和三个氮交替排列。1926 年, Stock 等人<sup>[109]</sup>通过热裂解乙硼烷的二胺化合物首次制得环硼氮烷:



之后, 科技工作者又开发了多种合成环硼氮烷的方法, 其中比较有代表性的合成方法为先合成 B-三氯环硼氮烷, 再由 B-三氯环硼氮烷合成环硼氮烷的二步法<sup>[110-112]</sup>:



1995 年, Wideman 等人<sup>[113]</sup>发明了用硫酸铵和硼氢化钠一步合成环硼氮烷的方法, 大大简化了工艺, 提高了合成效率。这一方法如式 (11) 所示:



**B-三氯环硼氮烷的合成:** B-三氯环硼氮烷为全氢环硼氮烷六元环上三个硼原子连接的三个氢原子被氯原子取代的产物。1940 年, Wiberg 等人<sup>[114]</sup>首次制备出 B-三氯环硼氮烷, 他们所采用的方法是环硼氮烷与氯化氢的络合物在  $50^\circ C \sim 100^\circ C$  条件下热分解:



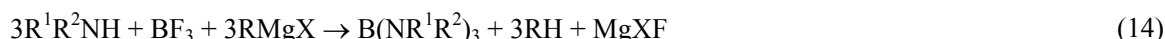
此后, Wiberg 等人<sup>[115]</sup>用三氯化硼与甲胺在  $250^\circ C$  下合成 B-三氯 N-三甲基环硼氮烷, Brown 等人<sup>[110]</sup>用三氯化硼与氯化铵在  $165^\circ C \sim 175^\circ C$  下合成了 B-三氯环硼氮烷 [见式 (9)]。

**三烷胺基硼烷的合成:** 三烷胺基硼烷, 结构式为  $B(NHR)_3$ , 主要有以下四种合成途径。

(1) 烷基胺与三氯化硼反应<sup>[116]</sup>:

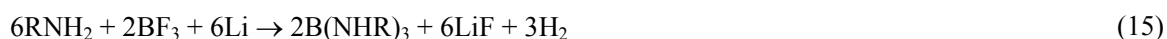


(2) 三氟化硼、胺与格式试剂的反应<sup>[117]</sup>:





(3) 三氟化硼、烷基胺与金属锂的反应<sup>[118]</sup>:



(4) 其他烷基硼烷的转胺反应<sup>[119]</sup>:



### 3.2.2 设计合成多种 BN 有机前驱体聚合物的发展阶段

从 20 世纪 70 年代开始, BN 陶瓷优异的性能及有机前驱体法制备陶瓷广泛的应用前景促使科技工作者针对 BN 前驱体的开发开展了大量工作, 制备了大量性能优异的前驱体。目前, 根据所采用聚合单体的不同, BN 前驱体主要分为四类聚合物。

**由环硼氮烷制备的硼基聚合物:** 环硼氮烷 ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) 由 B、N 和 H 三种元素构成, 具有与 h-BN 相类似的结构及固定的组成 ( $\text{B}/\text{N} = 1$ ), 其陶瓷收率可达 93.2%。全氢环硼氮烷中的 N-H 键和 B-H 键都具有较高的化学活性, 热稳定性差, 容易发生脱氢交联反应从而自聚合为不溶不熔的聚合物, 这就限制了其作为前驱体的应用。

为得到可溶可熔的全氢环硼氮烷聚合物, 科技工作者进行了大量的工作<sup>[120-128]</sup>。

第一类典型工作为控制环硼氮烷的缩合过程, 使其合成为低分子量的低聚物, 得到可溶的 BN 前驱体, 用于制备复合材料的基体材料和涂层等。Fazen 等人<sup>[120,121]</sup>使全氢环硼氮烷在 70°C 真空下发生脱氢偶联反应, 得到全氢环硼氮烷聚合物 (PB)。全氢环硼氮烷聚合物在氩气或氨气气氛下高温裂解, 可制备高纯的 h-BN, 陶瓷收率可达到 85%~93%。

第二类典型工作是在硼氮六元环上引入烷基支链结构, 抑制交联反应的进行, 提高聚合物前驱体的可纺性。Wideman 等人<sup>[126]</sup>将全氢环硼氮烷与  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  等具有双键或叁键的烃类化合物进行加成反应, 在全氢环硼氮烷环上引入不饱和基团, 经聚合反应成功合成 B-链烯基环硼氮烷, 进而在氨气中高温裂解, 得到高纯 t-BN 与 h-BN。

Su 等人<sup>[125]</sup>以偶氮二异丁腈 (Azodiisobutyronitrile, AIBN) 为引发剂、乙烯基环硼氮烷为原料, 通过自由基聚合反应 (80°C、20 h) 得到可溶于有机溶剂的聚乙烯基环硼氮烷; 同时采用乙烯基环硼氮烷与苯乙烯, 在引发剂 AIBN 作用下成功制备了聚乙烯基-苯乙烯基环硼氮烷共聚物。

Wideman 等人<sup>[127]</sup>将全氢环硼氮烷与二戊胺反应, 二戊胺取代硼氮六元环上一个硼原子的氢原子, 使全氢环硼氮烷中 B-H 键发生脱氢反应后化学活性下降, 进一步在 75°C 下聚合得到可纺性的聚合物前驱体。此聚合物前驱体可溶于液体烃中, 在 75°C~95°C 温度区间为可流动液体。经过熔融纺丝、不熔化处理、高温裂解得到平均直径约 30  $\mu\text{m}$  的 h-BN 纤维。

**由 B-三氯环硼氮烷制备的硼基聚合物:** B-三氯环硼氮烷又称为 2,4,6-三氯环硼氮烷 (TCB)。相比于环硼氮烷的高活性、热不稳定性, TCB 硼氮六元环上三个硼原子连接的氯原子易于发生亲核取代反应, 在六元环的硼原子上引入胺基、硅基等基团, 进而实现硼氮六元环通过  $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NH}-$  或  $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$  等基团联接, 形成各种不同结构的聚合物。科技工作者在这方面进行了大量的研究, 制得的主要聚合物前驱体有如下几类。

(1) B-三 (氨基) 环硼氮烷自聚物: Paciorek 等人<sup>[129]</sup>和 Narula 及合作者<sup>[130]</sup>将 TCB 与六甲基二硅氮烷反应, 制得环硼氮烷聚合物。此聚合物易溶于常用有机溶剂中。Kimura 等人<sup>[131]</sup>首先用二乙胺对 TCB 六元环上的三个氯原子进行取代, 再在氨存在的条件下进行聚合。

(2) B-三 (烷胺基) 环硼氮烷自聚物: TCB 与烷基伯胺 ( $\text{NH}_2\text{R}$ ) 或二烷基仲胺 ( $\text{NHR}^1\text{R}^2$ ) 反应可制得 B-三 (烷胺基) 环硼氮烷。三个烷胺基中, 至少有一个伯胺基, 上一步得到的环硼氮烷衍生物通常就可以自聚为聚合物。

Bernard 等人<sup>[132-134]</sup>采用 TCB 与甲胺反应, 制得 2,4,6-三(甲胺基)环硼氮烷单体, 然后使其在惰性气体保护下聚合, 得到的聚合物具有良好的纺丝性能。

Toury 等人<sup>[135-137]</sup>通过 TCB 与甲胺、二甲胺反应, 成功合成 2,4,6-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>、2,4-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>-6-(CH<sub>3</sub>HN)B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>、2-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]-4,6-(CH<sub>3</sub>HN)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 等单体, 并考察了这些单体的聚合物结构特性及高温裂解制备 BN 纤维的转化过程。结果表明, 聚 2,4,6-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 内部硼氮环六元环之间通过 B-N 键直接相连; 聚 2-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]-4,6-(CH<sub>3</sub>HN)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 中硼氮环之间则通过 -N(CH<sub>3</sub>) 桥键相连接; 在聚 2,4-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>-6-(CH<sub>3</sub>HN)B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 中, B-N 键相连及 -N(CH<sub>3</sub>) 桥键相连都存在。Toury 等人同时还比较了上述三种聚合物熔融可纺性的优劣, 其中熔融可纺性最佳的是聚 2-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]-4,6-(CH<sub>3</sub>HN)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, 最差的则是聚 2,4,6-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>。

(3) B-三(烷胺基)环硼氮烷与其它含胺基分子的共聚物: 通常选用含长链烷基的胺与 B-三(烷胺基)环硼氮烷共聚。长链烷基的引入可以降低聚合物的交联度。同时, 长链烷基还可以起到增塑剂的作用, 增加聚合物的溶解性能和可熔融性。Kimura 等人<sup>[138]</sup>以 TCB 和甲胺为原料, 合成三甲胺基环硼氮烷, 将三甲胺基环硼氮烷与月桂胺共缩合反应获得可溶可熔的聚合物, 该聚合物具有良好的纺丝性能。

(4) TCB 其它取代产物的聚合物: Meile 等人<sup>[139-142]</sup>采用不同烷胺基硼烷(包括三甲胺基硼烷、三异丙基硼烷, 一种或两种硼烷)与 TCB 亲核取代反应制得不同硼胺基环硼氮烷, 进而缩聚为一系列通过 -N-B-N- 桥连接硼氮六元环的前驱体聚合物。Paciorek 等人<sup>[143-146]</sup>对 TCB 硼氮环上的 H 原子和 Cl 原子采用亲电取代和亲核取代, 成功制备了具有可纺性的 B-三胺基-N-三(三甲基硅基)硼氮烷及其聚合物。此外, Paciorek 等人还合成了 B-三胺基-N-三苯基-硼氮烷、B-三胺基-N-三甲基-硼氮烷、B-三苯胺基-硼氮烷等一系列 BN 纤维前驱体。

**由三烷胺基硼烷制备的硼基聚合物:** 三烷胺基硼烷 [B(NHR)<sub>3</sub>] 加热可生成 B-三烷胺基-N-三烷基环硼氮烷, 进一步加热则可聚合成以 -NR- 或 -NH- 为桥键的聚环硼氮烷, 后者可以作为 BN 纤维的前驱体<sup>[116,147-151]</sup>。

Bonnetot 等人<sup>[148,150,151]</sup>将三甲氨基硼烷 B(NHCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 加热缩合为 B-三(甲胺基)-N-三甲基环硼氮烷, 进一步脱除甲胺后缩聚为聚合物, 作为 BN 陶瓷的前驱体用于制备 BN 基体材料、涂层和纤维。

**由硼烷制备的硼基聚合物:** 硼烷在氨或氮气存在的条件下可形成 BN, 因此聚有机硼烷可作为 BN 的前驱体。Seyferth 等人<sup>[152]</sup>等采用十硼烷与二胺反应, 制得 [-B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-diamine-] 型聚合物, 该聚合物在氨气气氛下热解后可得到 BN。

### 3.2.3 大力研发 BN 纤维制备工艺的攻关阶段

据报道<sup>[143]</sup>, 日本学者 1976 年曾公布以环硼氮烷衍生物为前驱体, 制备具有较高拉伸强度的 BN 纤维的工艺。之后, 美国、日本、法国等国家对有机前驱体法制备 BN 纤维进行了大量研究工作。

Sneddon 小组<sup>[126,127]</sup>采用全氢环硼氮烷与二(戊基)胺的共聚物为前驱体, 经过熔融纺丝、在氨气气氛中热解(处理温度最高到 1000°C), 得到柔顺的 BN 纤维。该纤维的直径为 30 μm, 拉伸强度 0.18 GPa, 弹性模量为 14 GPa。

Kimura 小组<sup>[138]</sup>采用 B-三(甲胺基)环硼氮烷与十二烷基胺, 在温度 150°C ~ 250°C 范围内共聚, 制得聚合物前驱体。在氨气气氛中 1000°C 热处理, 然后在氮气气氛中 1800°C 热处理。得到的 BN 纤维直径 10 μm, 拉伸强度 0.98 GPa, 弹性模量为 78 GPa。

Okano 小组<sup>[153]</sup>采用三氯化硼与乙腈低温反应的产物与三氯化硼、氯化铵混合, 在 125°C 下反应制得前驱体。前驱体溶液纺丝制得的原丝在氨气气氛中 1000°C 热处理, 然后对丝施加张力, 在氨气气氛中 1800°C 热处理。不同牵伸条件下得到不同取向度的 BN 纤维, 纤维的直径为 15 μm, 最高拉

伸强度可达 2.3 GPa。

Toury 等人<sup>[154]</sup>采用 2-(二甲氨基)-4,6-二(甲氨基)环硼氮烷为单体聚合得到前驱体。前驱体经熔融纺丝及 1600°C ~ 1800°C 热处理后即可得到 BN 纤维。纤维直径 10 μm ~ 12 μm, 拉伸强度 0.85 GPa ~ 1.37 GPa, 弹性模量为 149 GPa ~ 209 GPa。Toury 等人<sup>[135,140]</sup>还采用 2-(二甲氨基)-4,6-二氯环硼氮烷与三(甲氨基)硼烷在室温下合成前驱体。前驱体经熔融纺丝及 1800°C 热处理后得到的纤维纤维直径 9 μm ~ 10 μm, 拉伸强度最大可达 1.0 GPa, 弹性模量最大可达 190 GPa。

Bernard 等人<sup>[133,155]</sup>采用 B-三(甲氨基)环硼氮烷的聚合物为前驱体, 熔融纺丝得到直径为 15 μm 的原丝, 将原丝在氨气气氛下 1000°C 热处理, 进而在氮气气氛下 1800°C 热处理。热处理过程中如果没有对原丝施加张力作用, 得到的 BN 纤维直径为 12 μm, 纤维轴向取向度为 0.60, 取向度拉伸强度为 0.95 GPa, 弹性模量为 60 GPa。热处理过程中如果对原丝施加了张力作用, 所得到的 BN 纤维直径则为 7.8 μm, 纤维轴向取向度为 0.84, 取向度拉伸强度为 1.42 GPa, 弹性模量为 340 GPa。另外, Bernard 等人还研究了热解温度对纤维结晶度、拉伸强度及弹性模量的影响, 进而认为 1800°C 是对原丝进行热处理的合适温度。

我国学者从上世纪 90 年代初开始也进行了大量的探索研究, 并取得了较大进展。

邓橙等人<sup>[156,157]</sup>利用正丙胺 (n-PA) / 异丙胺 (i-PA) 的空间位阻效应分别取代 TCB 中的氯原子, 合成的单体缩聚后形成链状聚硼氮烷, 后者表现出较好的成丝性能。邓橙等人<sup>[158]</sup>还利用 MA 和 DMA 不同的反应活性, 控制它们与 TCB 在近似二维方向上发生聚合反应, 合成了具有较好线性结构的 BN 先驱体。雷永鹏<sup>[159]</sup>采用 BTC 和 MA、i-PA 和 TCB 作为基础原料, 在温和条件下合成了 PTMB 和 PTPiAB 两种可溶可熔且具有一定加工性能的先驱体, 分步聚合形成 PPAB, 在 NH<sub>3</sub>/Ar 下高温处理, 得到密度为 1.92 g/cm<sup>3</sup>、拉伸强度为 850 MPa 的 BN 纤维。陈明伟等人<sup>[160]</sup>利用 TCB 聚合 MAB, 经 NH<sub>3</sub> 下高温处理得到直径 13 μm ~ 15 μm、拉伸强度为 500 MPa ~ 1000 MPa 的 BN 纤维。

最近, 中国科学院过程工程研究所采用 B-甲胺基环硼氮烷与烷胺基硼烷共聚产物为前驱体, 熔融纺丝, 在氨气气氛下热处理到 1000°C, 在氮气气氛下热处理到 1600°C, 热处理过程中对纤维施加张力, 制得了性能优异、不含碳的 BN 纤维。热处理过程中施加不同的张力, 制得的 BN 纤维直径在 8 μm ~ 12 μm 之间, 拉伸强度在 0.6 GPa ~ 1.2 GPa 之间, 弹性模量在 50 GPa ~ 120 GPa 之间。

### 3.3 BN 纤维的结构与性能

自从 20 世纪 60 年代开始研制 BN 纤维以来, 学者们在揭示纤维结构方面也开展很多工作, 采用不同方法对纤维的微观结构和宏观结构进行了研究<sup>[161-164]</sup>。

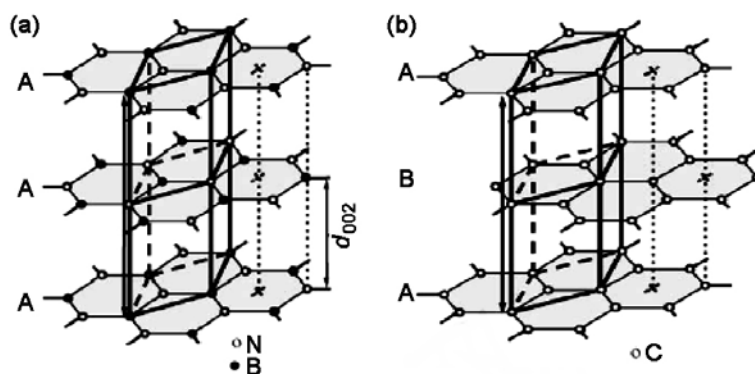


图 19 (a) h-BN 和 (b) 石墨的晶体结构  
Figure 19 Crystal structures of (a) h-BN and (b) graphite

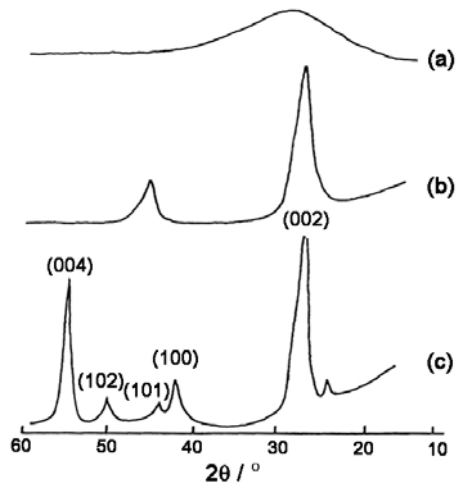


图 20 不同氮化温度下制备的 BN 纤维 XRD 图谱  
Figure 20 XRD patterns of BN fibers fabricated by nitridation at different temperatures  
(a) 700°C; (b) 1100°C; (c) 2200°C

BN 纤维微观结构分析对于纤维的结构和力学性能研究具有重要意义。BN 是一种无机陶瓷材料, 主要有  $\alpha$ -BN、 $\beta$ -BN 和  $\gamma$ -BN 三种晶体结构, 较为常见的是  $\alpha$ -BN 和  $\gamma$ -BN, 二者均为六方晶型 (Hexagonal, h-BN)<sup>[165-168]</sup>。h-BN 具有石墨类似的层状晶体结构 (图 19), 两者的晶格参数也较为相近 (在理想状态下, BN 的层间距为 0.333 nm, 石墨的层间距为 0.342 nm; B-N 键长为 0.145 nm, C-C 键长为 0.141 nm)。h-BN 结构可以看成是石墨中所有 C 原子分别被 B 原子和 N 原子取代后的结果, 因此 h-BN 有“白石墨”之称<sup>[135]</sup>。在 h-BN 晶体结构中, 每一层都是由 B、N 原子相间组成的六角环形网络, B、N 原子间存在很强的共价键作用, 层内部结合紧密。h-BN 与石墨碳在几何构造上的差异只在于层与层之间的叠加方式不同: 在 BN 分子结构中,

六方形直接叠加在另一个六方形的上面, 原子之间相互对应; 而在石墨分子结构中, 每个六元环中的一半原子 (也就是 3 个 C 原子) 是位于和它相邻层的六元环的中心上方, 并不是对应的。由于层与层之间靠较弱的范德华力结合, 容易产生相对滑移, 因此 h-BN 表现出明显的各向异性<sup>[169-171]</sup>。

Wang<sup>[99]</sup> 采用 X-射线衍射 (XRD) 技术对采用三种不同氮化温度 (700°C、1100°C、2200°C) 分别制备的 BN 纤维晶体结构进行了研究, 发现随着氮化温度的升高, 纤维的结构经历了玻璃态  $\rightarrow$  乱层结构  $\rightarrow$  六方结构的变化。图 20 为不同氮化温度制备的 BN 纤维 XRD 图谱。如图 20 (a) 所示, 当氮化温度低于 700°C 时, 纤维部分氮化, 纤维表现出非晶结构。图 20 (b) 为氮化温度 1100°C 时乱层 BN 的 XRD 图谱。图 20 (c) 为氮化温度高于 2200°C 的试样 XRD 图谱, BN 纤维完全表现为晶体。通过对高温阶段纤维晶粒尺寸的计算发现, 在高温阶段, 通过牵伸使纤维优先取向垂直于纤维轴是使纤维结构更加有序的一个简单方法。

Bernard 等人<sup>[172]</sup>采用高分辨透射电镜 (HRTEM) 对具有不同弹性模量的几种 BN 纤维微观结构

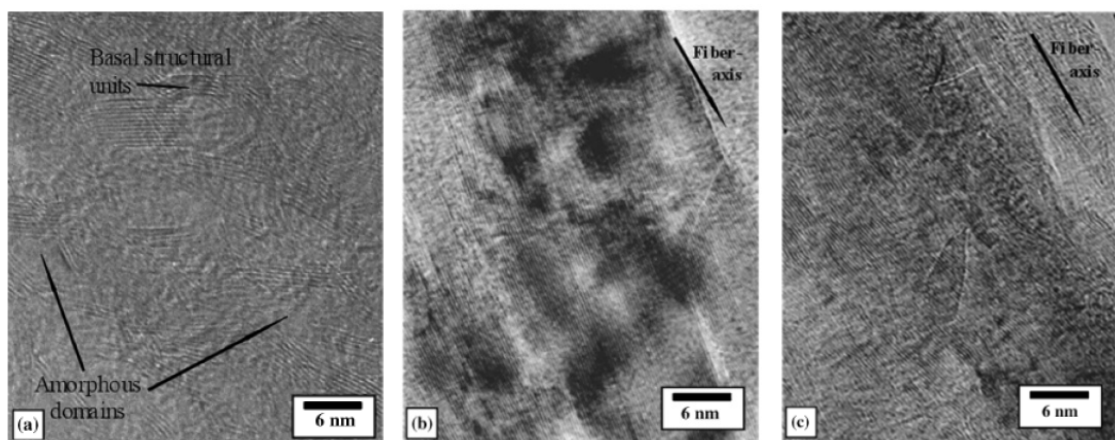


图 21 不同模量 BN 纤维的 HRTEM 照片<sup>[172]</sup>  
Figure 21 HRTEM micrographs of BN fibers with difference elastic modulus,  $E$ <sup>[172]</sup>  
(a)  $E = 105$  GPa; (b)  $E = 280$  GPa; (c)  $E = 400$  GPa

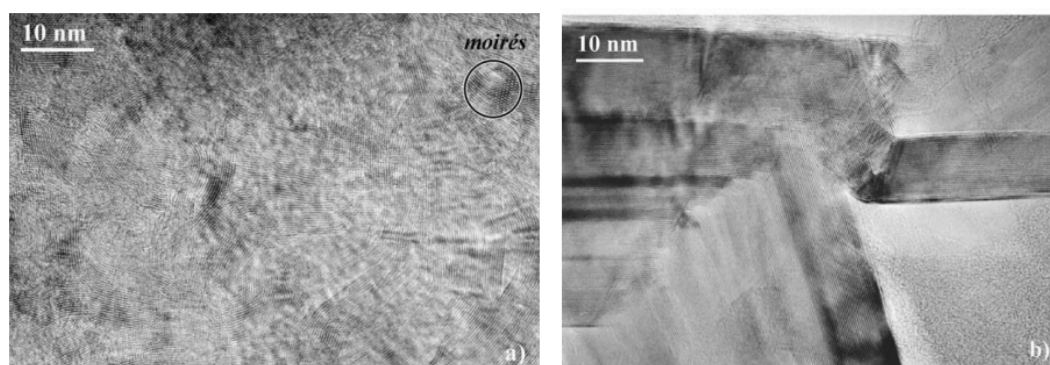


图 22 BN 纤维纵向部分晶格图: (a) 表皮; (b) 芯部<sup>[173]</sup>  
Figure 22 Lattice images of a longitudinal section of BN fiber: (a) "derma"; (b) "core" <sup>[173]</sup>

进行了表征, 结果如图 21 所示。分析发现, 纤维的弹性模量由晶粒取向决定, 低模量纤维的无序微观结构包含一些非晶区域以及纳米尺寸排列的晶粒, 而高模量纤维在沿纤维轴方向存在较大的晶粒取向。Chassagneux 等人<sup>[173]</sup>采用 HRTEM 对 BN 纤维的结构及化学组成进行了研究, 结果如图 22 所示, 发现纤维的结构一般包括同轴的两个部分: 接近表面部分是细小的纳米晶粒, 纤维的大部分地方存在较大的晶粒。

BN 纤维特殊的微观结构决定了其具有优良的物理和化学特性, 如耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀、无毒、色白、自润滑、加工性好、与多种金属不浸润、高介电性能、良好的导热性以及良好的透波特性等<sup>[174-182]</sup>。基于以上特性, BN 纤维的制备研究已成为高性能纤维材料研究的热点之一<sup>[89,183,184]</sup>。

表 6 列出了一些典型 BN 纤维的基本性能指标<sup>[185]</sup>, 表 7 列出了 BN 纤维在不同温度下的介电性能<sup>[186]</sup>。从表 7 所列数据可以看出, BN 纤维具有介电常数低、介电损耗小的突出优点, 并且随着温度的变化, 在室温至 1000°C 范围内其介电常数和介电损耗几乎不受温度变化的影响, 基本保持稳定。

图 23 给出了 BN 纤维的等温氧化曲线<sup>[187]</sup>。可以看出, BN 纤维的开始氧化温度在 850°C 左右, 只有在该温度以上其表面才开始发生氧化, 而且被氧化的表面会形成一层保护膜, 从而阻止纤维内部继续氧化。在惰性条件下, BN 纤维在 2500°C 以上仍可保持稳定<sup>[165]</sup>。这表明 BN 纤维的抗氧化性能较好, 这是与 BN 纤维分子结构有关的。因为 BN 纤维是硼氮六元环为结构单元的多环聚集体, B-N 键键能高并且完全在骨架结构中<sup>[161,165]</sup>, 故能在超高温下使用, 其强度在 1400°C 以上仍随温度

表 6 典型的 BN 纤维的基本性能<sup>[185]</sup>  
Table 6 Basic properties of typical BN fibers

Research groups	Method	Properties		
		Diameter / $\mu\text{m}$	Tensile strength / MPa	Elastic modulus / GPa
Paciorek (U.S.)	B-N precursor	10~30	250	5.5
Wickman (U.S.)		30	180	14
Kimura (Japan)		/	300 ~ 1300	35 ~ 67
Okana (Japan)		20	1400	/
Bernard (France)		8~15	1000	100 ~ 250
Miele (France)		7.5	1460	400
Venkatasubramanian (U.S.)	B-O precursor	/	340 ~ 860	23 ~ 83
Economy (U.S.)	Inorganic precursor	4~6	830	210

表 7 BN 纤维在不同温度下的介电性能<sup>[186]</sup>  
Table 7 Dielectric properties of BN fibers at different temperatures

Temperature / °C	Dielectric constant	Dielectric loss
24	3.20	< 0.0008
100	3.15	< 0.0008
200	3.08	< 0.0008
400	3.07	< 0.0008
600	3.10	< 0.0008
1000	3.20	< 0.0009

升高而有所增大。因此, BN 纤维可作为隔热/隔热材料、高温过滤材料和电器绝缘材料使用, 特别是该纤维在宇航技术领域方面的潜在应用前景更为广阔, 可做抗烧蚀罩、电绝缘器、雷达天线窗、军用防护宇航服、抗中子防护罩和重返大气层的降落伞等。

国内学者也对 BN 纤维结构进行了大量研究<sup>[88,89,188-192]</sup>。张铭霞等人<sup>[188]</sup>采用 X-射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 以及透射电镜 (TEM) 等方法对 BN 纤维的晶体形态及显微结构进行了研究, 发现纤维的结构是由无定形区域和纳米尺度的晶粒沿轴向排列, 无定形晶体结构会使纤维模量降低, 而较大的晶粒沿纤维轴向排列会提高纤维的模量。王开宇等人<sup>[192]</sup>采用 XRD、SEM、TEM、红外光谱 (FTIR)、X-射线光电子能谱 (XPS)、X-射线荧光光谱 (XRF) 以及电感耦合等离子体发光光谱 (ICP) 等测试方法对无机先驱体法制备的 BN 纤维物相组成、微观结构、元素成分进行了系统表征, 结果表明: 经过 1750°C 二次氮化后的 BN 纤维物相主要为六方氮化硼, 氮化基本完全, 纤维直径 5 μm ~ 8 μm, 结构致密但结晶不完全, 部分出现无定形 BN (α-BN)。李志顺等人<sup>[190]</sup>以三聚氰胺和硼酸为原料, 用有机化学法合成先驱体制备 BN 纤维, 采用中和滴定法、FTIR、XRD 及 SEM 对 BN 纤维进行氮含量测定及结构分析, 结果表明合成的先驱体是结晶体, 晶体发育良好; 制得的 BN 纤维具有 B-N 键、B-N 六元环的特征吸收; 随着氮化处理温度的提高, BN 纤维的氮含量增加; 1700°C 制得的 BN 纤维直径 2 μm ~ 5 μm, 长径比 20 ~ 100, 氮含量 53.46%。

### 3.4 氮化硼纤维的应用

目前开发的 BN 纤维的制品有连续 BN 纤维、短切 BN 纤维、BN 纤维布、BN 纤维毡等 (图 24)。利用这些制品制备的烧蚀防护材料、抗中子-电子和 γ-射线绝缘介质材料、耐热和隔热材料、高温过滤材料、电器绝缘材料和纤维增强复合材料广泛应用于航空航天、核工业、军工及新能源行业<sup>[95]</sup>。

#### 3.4.1 氮化硼纤维增强陶瓷基复合材料

郭景坤等人<sup>[193]</sup>将 BN 纤维和硅粉混合, 采用反应烧结工艺制备了 BN 纤维增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基复合材料。该材料的密度为 2 g/cm<sup>3</sup> ~ 2.4 g/cm<sup>3</sup>, 弯曲强度为 41 MPa ~ 127 MPa, 介电常数为 3.96, 介电损

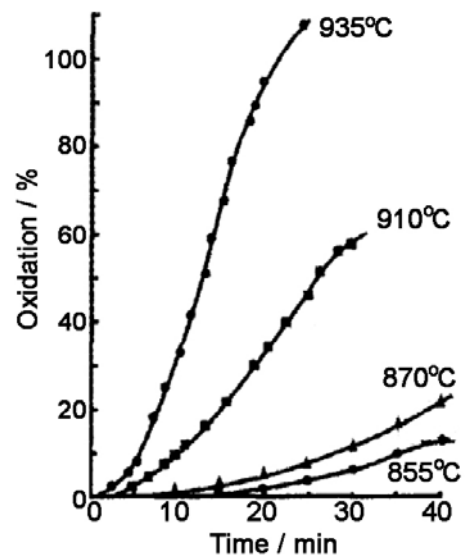


图 23 BN 纤维的等温氧化曲线<sup>[187]</sup>  
Figure 23 Isothermal oxidation curves of BN fiber

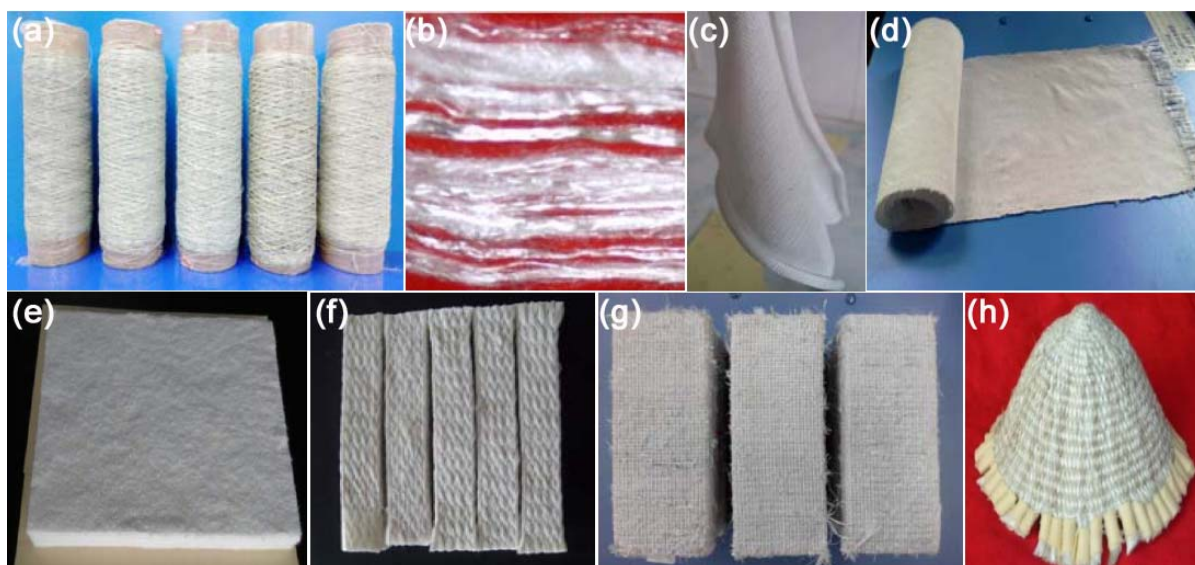


图 24 BN 纤维制品: (a,b) 连续纤维和短纤维; (c,d) 针织布及平纹布; (e) 纤维棉毡; (f-h) 三维五向、正交三向及 2.5D 编织体

Figure 24 Products of BN fibers: (a,b) continuous fibers and short fibers; (c, d) knitted fabric and plain cloth; (e) fiber felt; (f-h) 3-D five-directional, 3D orthogonal, and 2.5D braids

耗为 0.0067 (9.375 GHz)。Place 等人<sup>[194,195]</sup>利用硼酸浸渍烧成法制备了三维正交 BN 纤维织物增强 BN 基复合材料 (3D BN<sub>f</sub>/BN)，经 1800°C 热压后材料密度提高到 1.5 g/cm<sup>3</sup> ~ 1.6 g/cm<sup>3</sup>，弯曲强度为 40 MPa ~ 69 MPa，介电常数为 2.86 ~ 3.19，损耗角正切为 0.0006 ~ 0.003 (25°C ~ 1000°C、9.375 GHz)，烧蚀性能与碳/酚醛复合材料相当。将 3D BN<sub>f</sub>/BN 复合材料浸渍二氧化硅先驱体，经烧结、热压后制得 BN<sub>f</sub>/BN-SiO<sub>2</sub> 复合材料，材料密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup>，介电常数为 3.20 ~ 3.24，损耗角的正切为 0.0009 ~ 0.001 (25°C ~ 1000°C、9.375 GHz)，可用于再入温度超过 2200°C 的环境。

十二五期间，山东工陶院开展了 BN 纤维织物以及 BN 短切纤维增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiBN、BN、BN-SiBN 等多个复合材料体系的系统研究，研制的复合材料具有极好的抗烧蚀性能、优异的介电性能和良好的力学性能。BN 纤维增强氮化物复合材料进行了多次风洞考核试验 (图 25)，在较高热流热焓条件下、最高温度 2700°C、最长考核时间接近 800 s 考核条件下，材料烧蚀速率接近 10<sup>-3</sup> mm/s 量级。在相同考核条件下，BN 纤维复合材料比石英纤维复合材料抗烧蚀性提高了近 1 个数量级，有望满足“十三五”提出的高速、长航时、低烧蚀、高透波复合材料的应用需求。

### 3.4.2 氮化硼纤维隔膜

BN 纤维隔膜具有耐高温、耐化学腐蚀、电解液吸附能力强、电性能优异等优良特性，可作为长寿命高比能电池隔膜材料和热电池隔膜材料应用于电动汽车、通讯卫星电源系统以及核武器、航空航天系统、导弹系统、火炮武器系统等军事领域。

1978 年，美国阿贡国家实验室开展了 BN 纤维隔膜用于 LiAl/FeS<sub>x</sub> 熔盐蓄电池的研究。该电池以熔融 LiCl-KCl 作电解质，电池工作温度为 400°C ~ 450°C。BN 纤维隔膜在 LiAl/FeS<sub>x</sub> 熔盐蓄电池中工作寿命达 8000 h，重复循环 585 次。阿贡实验室认为，BN 纤维隔膜是唯一可作为 LiAl/FeS<sub>x</sub> 熔盐蓄电池隔膜使用的材料<sup>[196]</sup>。

国内，山东工陶院在 BN 电池隔膜应用方面开展了大量工作，利用 BN 纤维布作为载体，制备的 BN 纤维复合隔膜满足热电池长寿命、大电流放电要求。唐杰等人<sup>[197]</sup>以 BN 纤维平纹布为载体，用先驱体转化法在平纹布内部均匀复合纳米 MgO 颗粒，制备 BN 纤维基复合隔膜。隔膜在 700°C 热

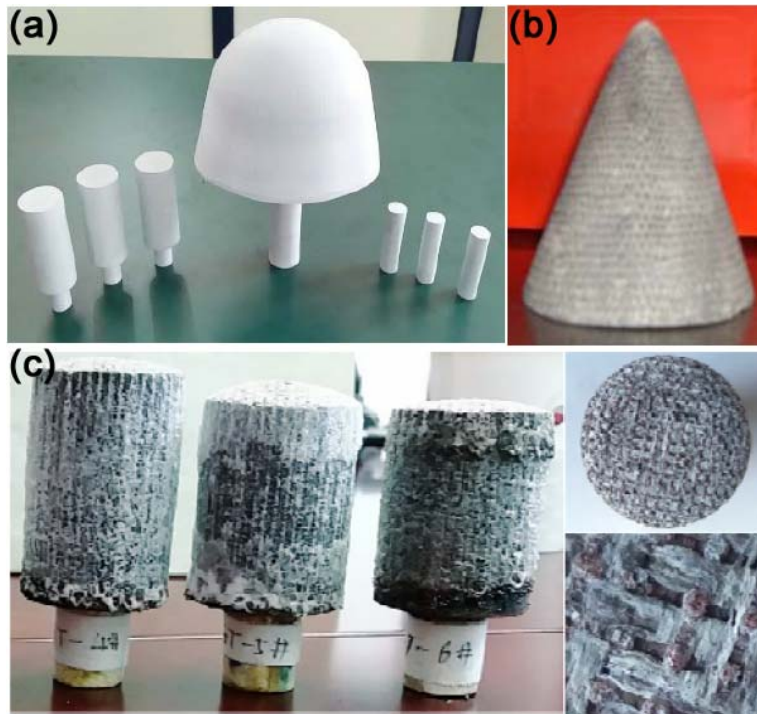


图 25 (a) 短纤维增强氮化物复合材料; (b) 连续纤维织物增强氮化物复合材料; (c) 连续纤维织物增强氮化物复合材料风洞烧蚀后形貌

Figure 25 (a) Short-fiber reinforced nitride composite; (b) continuous-fiber-braid reinforced nitride composite; (c) Ablation morphology of the continuous-fiber-braid reinforced nitride composite

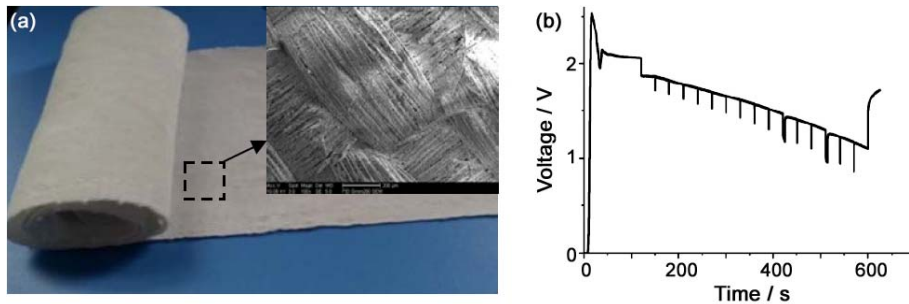


图 26 (a) BN 纤维隔膜及 (b) 单体电池放电曲线

Figure 26 (a) Boron nitride fiber based composite separator and (b) the discharge curve of single cell

处理后失重小于 0.5%，尺寸无变化，耐高温性能优良，满足高温熔盐电池使用要求。同时，该隔膜具有显著的电解液吸附及保持能力，电解液吸附率达 160% 以上，放电结束后隔膜内部仍然保留大量电解质 (图 26)。

### 3.5 小 结

BN 纤维具有耐高温、耐化学腐蚀、介电性能优异、吸收中子优异等综合性能，尤其是其分解温度接近 3000 K，高温下仍能保持优异的介电性能及抗烧蚀性能，在高温 (> 2000°C) 下力学性能稳中有升，是为数不多在超高温下可以长期使用的透波材料增强剂，应用需求非常迫切，极具发展前景。开发的应用领域主要为高温透波材料、高温抗烧蚀材料、电池隔膜材料以及防中子辐射材料等。目前，国内 BN 纤维工程化制备技术有待进一步突破，产业化进程需要加快，在纤维本征及应用性能系统评价、工艺适应性及对应的复合材料制备工艺等一系列相关工作方面仍需要加强。



## 4 氧化铝纤维

随着先进复合材料的开发及其在高新技术领域中的应用,氧化物陶瓷纤维日益受到重视。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维具有表面活性高,机械强度高、弹性模量大<sup>[198]</sup>、热导率小<sup>[199,200]</sup>、绝缘性好、抗化学侵蚀能力强等优点,是一种综合性能优良的工程材料,在工业及航空、航天领域中有重要的作用<sup>[201]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维熔点高,在大气中可用到  $1650^\circ\text{C}$  仍保持完整的纤维形态,还具有抗冲击性、可绕性等特点,在用于耐腐蚀隔热功能复合材料方面有得天独厚的优势。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热传导率极低,因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维被认为是极好的高温隔热纤维。由于具有良好的热辐射能力和红外加热效应, $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维是良好的红外辐射材料。由于具有绝缘、消音、抗氧化、耐油和耐水性能,多晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维可作为催化剂载体。此外, $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维柔软、弹性好,还是理想的密封材料。

由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维制成的复合材料可用于兵器、航空、航天、汽车等多个领域,世界先进国家均在不断扩大生产量和开发应用研究。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维拉伸强度可与 Nicalon 纤维相媲美,最高可达 3.5 GPa,模量最高 420 GPa,不亚于 Nicalon 纤维。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维可作为聚合物、金属和陶瓷增强体<sup>[201]</sup>:用作金属基复合材料增强剂可使铝基复合材料减重 10%~30%,耐磨性提高 5 倍~10 倍,高温强度提高 100%;用作陶瓷基复合材料增强剂可使复合材料减重 10%~30%,韧性提高 2 倍~3 倍; $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强聚合物复合材料还具有透波性、无色性等特点,也在电路板、电子器械、雷达罩和钓鱼竿、网球拍等体育用品领域使用<sup>[202]</sup>;氧化铝增强金属时,由于它与金属相容性好,可考虑使用成本较低的溶浸技术,制造如飞机部件、汽车部件、电池、化学反应器等。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维的研发始于 20 世纪 60 年代初期。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维市场需求的日益增长,不少研究机构都在不断扩大  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维生产研究<sup>[203]</sup>。目前, $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续陶瓷纤维以其较高的性价比、军工上重要的战略意义和巨大的商业价值,正吸引西方许多发达国家投入大量的人力财力研制、开发和应用<sup>[204]</sup>。欧美一些发达国家已经实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续陶瓷纤维的工业化生产,并形成了系列化产品,正向耐更高温度及提高纤维高温性能方向发展,同时采用连续纤维为原料已制备了纤维绳、纤维带、纤维布及纤维管等纤维制品,这些我国目前还处于空白。

国内  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维的研发虽然起步较早,但是由于国家支持力度较弱、人力和物力投入较少、相关技术发展滞后等原因, $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维的研发及生产技术水平与国际先进水平的差距较大。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷连续纤维尚未实现工程化生产,更没有成熟的产品出售。另外,国内在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维基础理论研究方面与国际先进水平也有较大差距<sup>[205]</sup>。

### 4.1 氧化铝纤维的制备方法

由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维的原料大多为容易得到的金属氧化物粉末、无机盐、水、聚合物、粘胶丝等,生产简单,可直接从水溶液、悬浊液、溶胶或其它有机溶液中纺丝,也可以粘胶丝为载体来制备,生产设备要求不高,烧结可在空气中直接进行,不需要惰性气体保护,因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维的制备方法很多<sup>[202]</sup>,包括熔融法、淤浆法、预聚合法和溶胶-凝胶法等。

目前, $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维多采用溶胶-凝胶方法制备,以铝醇盐或无机盐为原料,同时加入其它有机酸催化剂,溶于醇/水中得到混合均匀的溶液,经醇解/水解和聚合反应得到溶胶,浓缩的溶胶达到一定粘度后进行纺丝得到凝胶纤维,然后进行热处理得到氧化铝连续纤维<sup>[206]</sup>。

#### 4.1.1 熔融法

熔融法是指通过高温加热含有氧化铝、氧化硅及助剂的粉状物料得到熔体,并进行拉丝得到连续纤维的方法<sup>[207]</sup>。这一方法最早是由美国 TYCO 公司提出的,他们将氧化铝在坩埚中高温熔化,将钼质细管插入氧化铝熔体中,利用毛细作用使熔融液升至毛细管顶端,在顶端缓慢向上牵引即可制

得  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续陶瓷纤维。

姚树玉<sup>[208]</sup>采用熔融法, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  为主要原料制备了多晶莫来石连续纤维, 并研究了  $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等组分的影响; 烧结后纤维直径约为  $7\ \mu\text{m}$ , 长度可达  $50\ \text{cm}$ , 其主晶相为莫来石。

作为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的一种主要制备方法, 熔融法具有设备相对简单、成本低、易操作等优点, 成纤后不需要进一步热处理, 避免了热处理过程中纤维晶粒长大等一系列问题。但由于氧化铝熔点高且熔体黏度低, 这种方法一般只能用于低氧化铝含量纤维、硅酸铝纤维的制备<sup>[209]</sup>, 这些纤维一般在低于  $1200^\circ\text{C}$  的条件下应用, 纤维品质相对较低。对于耐温要求更高的高氧化铝含量纤维, 目前还无法通过熔融法制备<sup>[205]</sup>。

#### 4.1.2 淤浆法

淤浆法<sup>[210,211]</sup>由美国杜邦公司发明, 用于制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维 FP 和 PRD 166, 因此也称为杜邦法。淤浆法是将氧化铝粉末、流变助剂、分散助剂、烧结助剂共同分散于水中制成浆料, 经过挤出成纤、干燥、烧结得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的方法。杜邦公司用此方法生产 FP 系列  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维: 将粒径在  $0.5\ \mu\text{m}$  以下的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末, 用羟基氯化铝和少量的铝化镁作粘结剂得一定粘度的浆料, 进行干法纺丝成纤, 在一定升温速率下干燥, 然后烧结至  $1800^\circ\text{C}$  得到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多晶纤维, 其氧化铝含量为  $99.9\ \text{wt}\%$ 。日本三井矿山株式会社采用  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒生产出了氧化铝含量为  $95\ \text{wt}\%$  的纤维<sup>[212]</sup>。用  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  做原料, 在烧结过程中晶粒生长较为缓慢, 晶体致密, 产品表面光滑, 纤维具有较高的拉伸强度。

由于采用的原料粉体粒径较大, 淤浆法制备的纤维表面凹凸不平, 与用其它方法制备的纤维在形貌上存在明显区别。此外, 由于浆料含水量较高, 在干燥、烧结过程中收缩过快会导致纤维破裂, 最终得到的纤维直径大、柔韧性差, 使用价值低。因此, 尽管 FP 纤维最初被考虑作为复合材料增强体, 但随着其它性能更好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的问世, 现在已经不再生产<sup>[213]</sup>。

#### 4.1.3 预聚合法

预聚合法是日本住友化学公司采用的制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维的方法, 因此又称住友法<sup>[214-217]</sup>。其主要过程是先将烷基铝与水聚合成可用有机溶剂溶解的聚铝氧烷聚合物  $(-\text{O}-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-\text{Al}(\text{R})-)_n$ , 聚合度可达 200。支链 R- 可以是烷基、烷氧基、酰氧基、苯氧基等。引入支链是为了避免高分子聚铝氧烷链之间的交联。聚铝氧烷溶解在有机溶剂如乙醇、四氢呋喃或碳氢化合物中, 再加入硅酸酯或有机硅化合物浓缩成粘稠液, 干法纺丝成先驱体纤维。再在  $727^\circ\text{C}$  以上烧结, 即可得到微晶聚集态的连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维<sup>[213]</sup>。

预聚合法因先驱体为线性聚合物形式, 所以纺丝性能较好, 且比较容易获得小直径 ( $10\ \mu\text{m}$ ) 的连续纤维<sup>[214]</sup>, 但这种方法的缺点是原料成本高、稳定性差、合成过程不容易控制。

#### 4.1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法又称胶体化学法, 是指将金属无机盐、金属醇盐、金属乙酰丙酮盐、金属有机酸盐或者几者的混合物通过水解缩聚过程使其逐渐凝胶化、根据所需材料的要求进行相应的后处理、最终得到金属氧化物或其它化合物的湿化学方法。1846 年, Ebelmen 发现将  $\text{SiCl}_4$  与乙醇混合后, 在湿空气中可以发生水解并形成凝胶, 从而得到了单一氧化物  $\text{SiO}_2$ <sup>[217]</sup>, 这是溶胶-凝胶法的首次应用, 至今已有 170 年的历史。上世纪 30 年代末, 溶胶-凝胶法由于在制备无机薄膜方面被证明是行之有效的方法而逐渐在材料学领域得到重视。特别是进入到 21 世纪以来, 溶胶-凝胶法逐渐发展成为一种制备纤维材料、块体材料、粉体材料、涂层及薄膜等多种材料的重要方法。

采用溶胶-凝胶法制备金属氧化物纤维的步骤主要是: (1) 将金属无机盐、金属醇盐、溶剂、催化剂等原料通过机械搅拌、机械分散混合均匀; (2) 控制温度水解, 制成溶胶; (3) 溶胶经过浓缩或

者自然陈化得到黏稠纺丝液；(4) 进行机械纺丝或者静电纺丝制得凝胶纤维；(5) 对凝胶纤维进行干燥、煅烧等热处理得到成品纤维。

**溶液-凝胶机理：**溶胶是指液态介质中尺寸为 1 nm ~ 100 nm 的粒子均匀分散的体系。这个尺度范围内的粒子对可见光会产生明显的散射，因此用一束可见光射向溶胶时能在光的垂直向上看到一条明亮的光带，这个效应是 Tyndall 最先发现的，因此被称为丁达尔效应 (Tyndall Effect)，利用这一效应可将溶胶与真溶液或悬浮液区分开来。

根据分散相和分散介质之间亲合力的大小，可以将溶胶分为亲液溶胶和憎液溶胶两大类<sup>[218]</sup>。亲液溶胶中粒子与介质之间有较强的相互作用力，大块的分散相物质投入到分散介质中往往会自动散开，在固-液界面之间没有明显的相界面，与真溶液一样属于热力学稳定体系，这类溶胶的典型代表有蛋白质的水溶液、淀粉的水溶液等。而憎液溶胶的分散相与分散介质间没有较强的亲合力，形成明显的固-液相界面，属于热力学不稳定体系。溶胶体系通常是热力学不稳定而动力学稳定的，因此在一定条件下溶胶可以在相当长的时间内保持稳定，这一条件被破坏后溶胶就会发生聚沉。

凝胶是溶胶失去流动性所形成的半固态物质，其中大量胶粒组成三维网状结构，性质介于固体和液体之间。凝胶的半固态是指其表面为固体而内部仍富含大量液体，有时凝胶中液体含量可以达到 99.5%。根据凝胶的性质，可以将凝胶分为弹性凝胶和脆性凝胶两类。凝胶经过干燥后可以形成干凝胶或气凝胶。

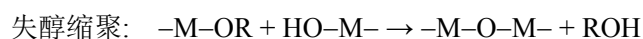
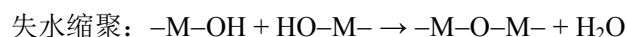
溶胶和凝胶之间在一定条件下可以相互转化，相互转化过程的发生取决于其中胶粒间的作用力和凝聚时势垒作用的关系。溶胶转变为凝胶的时间点称为胶凝点<sup>[219]</sup>。溶胶在溶剂挥发、冷冻、加入非溶剂、进行化学反应等条件下可以形成凝胶。凝胶在振动、超声或者在其它产生内应力的条件下处理，可以转变为溶胶。例如，向浓氢氧化铁溶胶中加入少量电解质，静置一段时间后溶胶黏度增加转变成凝胶；对得到的凝胶进行振摇，则凝胶会等温可逆地变为溶胶，静置后又转变为凝胶，这个过程可以循环多次且溶胶、凝胶的性质保持稳定<sup>[220]</sup>。体系这种在受到外力作用时黏度变小、流动性增强的现象被称为剪切变稀。

溶胶-凝胶法合成金属氧化物材料，主要有两种途径<sup>[221]</sup>：一是金属无机盐或有机盐在水中发生水解形成胶粒，经凝胶化后生成凝胶；二是金属醇盐在溶剂中水解缩合形成凝胶，这一系列过程主要包括前驱体的水解反应、溶胶缩聚反应、凝胶干燥烧结等。

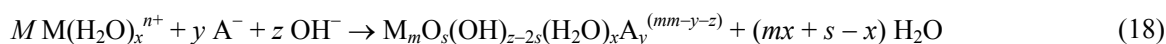
对于水-金属无机盐体系，溶胶的形成过程伴随着金属阳离子水解，最终得到的胶粒带正电荷。



溶胶的缩聚根据发生机理分为脱水 (脱醇) 凝胶化和碱性凝胶化两类<sup>[222]</sup>。脱水和脱醇是指溶胶中的胶粒脱去水分子或者脱去小分子醇，使得电解质在扩散层中的浓度增大，转变为凝胶的势垒逐渐降低，从而转变为凝胶。



碱性凝胶化的过程可表示为：



其中， $A^-$  为引入的酸根离子。当  $m = 1$  时，形成单核聚合物；当  $m > 1$  时，形成多核聚合物。pH 值是影响碱性凝胶化的核心因素，随着 pH 值增大，胶粒表面所带正电荷减少，转变为凝胶的势垒降低，有利于凝胶的形成。

并不是所有的溶胶都可用于纺丝。溶胶获得可纺性的关键在于反应原料通过水解、缩聚能得到线性粒子。通过调节溶胶前驱物种类、组分比、所用溶剂种类、体系 pH 值可以控制其水解缩聚过程, 从而有利于少支链高聚链状胶粒的产生, 同时减少多支链球形结构胶粒的出现。

**溶胶-凝胶法的优点:** 采用溶胶-凝胶技术制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维, 具有纤维纯度高、均匀性好、合成及烧结温度低等优点<sup>[223,224]</sup>。

溶胶-凝胶法制备纤维, 最终产品的纯度取决于原料纯度, 因此可以根据需要严格控制反应物的配比以实现控制产物组分和结构的目的。此外, 在溶胶体系中易于通过过滤、离心、离子交换、化学反应等理化方法除去原料中的杂质, 从而进一步提高所得产品的纯度。这一优势尤其是在制备多组分纤维时更能体现出来。

溶胶-凝胶过程经历溶液、溶胶、凝胶三个阶段, 原料中的各组分可以达到分子、原子水平层面的均匀混合<sup>[225]</sup>, 所以纤维的均匀性容易得到控制, 有利于最终产品性能的提升。

溶胶-凝胶法制备纤维的工艺过程所需温度较低, 溶胶可以在室温或者略高于室温的条件下老化, 达到可纺粘度后纺丝过程可在室温下进行。由于所需产物在制备凝胶纤维阶段已经成型, 且凝胶粒子小、表面积大, 所需烧结温度与传统制备工艺相比可以降低  $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ <sup>[226]</sup>。

溶胶-凝胶法由于具有以上诸多优点, 目前已成为制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷纤维的主要方法。

#### 4.1.5 干法纺丝技术概述

干法纺丝最早是用于化纤制备的一种成型方法, 目前已经成为制备高质量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的重要成纤技术。如图 27 所示, 首先将纺丝液用泵输送或者靠机械挤压到喷丝头, 从喷丝头细孔中挤出形成细流进入纺丝甬道, 在甬道中热介质作用下, 细流中的溶剂快速挥发并发生固化, 在卷绕力的作用下伸长变形形成初生纤维<sup>[205]</sup>。以可纺性溶胶作为纺丝液, 溶胶在成纤过程中需要经历如下步骤: (1) 纺丝溶胶在喷丝孔中流动; (2) 挤出液流内应力松弛, 流体由喷丝孔内的剪切流动转化为沿纺丝轴线的拉伸流动; (3) 流体细丝的沿轴拉伸流动; (4) 流体细丝挥发溶剂, 固化形成纤维。

图 28 是干法纺丝线上的直径和速度变化过程示意图。在靠近喷丝板的区域, 细流拉伸作用很强,

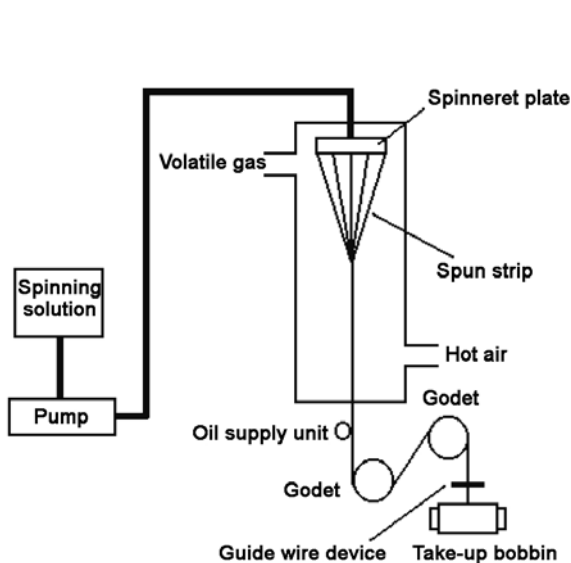


图 27 干法纺丝装置

Figure 27 Schematic drawing of dry spinning device

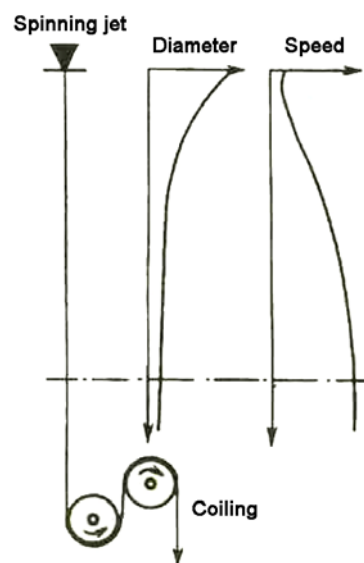


图 28 干法纺丝线上的直径和速度分布

Figure 28 Distributions of the diameter and speed along a dry-spun fiber

直径迅速下降, 速度迅速上升; 随后, 在溶剂蒸发和卷绕的拉伸效应下, 丝条直径缓慢减小; 在更靠下的区域, 溶剂蒸发量很小, 丝条已经固化, 此时直径和速度趋于平稳<sup>[227]</sup>。

纺丝液从喷丝孔喷出后, 在热空气作用下传热和传质同时发生, 主要经历以下三个过程: (1) 发生闪蒸, 溶剂快速挥发; (2) 处于纺丝细流内部的溶剂向外层扩散; (3) 细流表面与甬道中的热气体介质之间发生对流。在最初的阶段, 传热传质的机理包括以上三者的综合作用, 随后纯扩散逐渐占据主导地位。

与湿法纺丝相比, 干法纺丝所采用的纺丝液浓度和粘度更高。通常干纺所用溶胶固含量可以达到 20 wt% ~ 50 wt%。干法纺丝速度比湿纺更快, 这是由于流体细丝受到的机械阻力比湿法纺丝要小; 干法纺丝所用的喷丝头孔数比湿法纺丝少, 这是因为干法纺丝浓缩固化较慢, 流体细丝容易发生粘连。因此, 干法纺丝适于生产较细的连续纤维。干法纺丝成丝条件比湿法缓和, 所以得到的纤维截面更接近圆形, 表面更光滑, 结构更均匀致密, 纤维织物形状的稳定性也更好。

## 4.2 氧化铝纤维国内外研究现状

### 4.2.1 国外研究现状

美国 3M 公司 (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 自上世纪 60 年代开始研制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维, 采用水溶性胶体法制造出世界上第一种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维 AB312<sup>[228]</sup>, 纤维成分为硼硅酸铝, 成分点位于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  三元相图中的莫来石-硼酸铝区, 纤维结构主要为微晶多晶态, 纤维直径 11  $\mu\text{m}$ , 室温抗拉强度 1.7 GPa, 最高使用温度 1360°C (氧化气氛)<sup>[229]</sup>。经过多年的深入研究, 3M 公司现已形成 Nextel 系列  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维产品, 其中较具代表性的品种是 Nextel-312、Nextel-440、Nextel-550、Nextel-610 和 Nextel-720, 极大提高了氧化物陶瓷纤维的性能。

Nextel-312 纤维是 3M 公司最早 (1974 年) 开发出来的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维<sup>[230]</sup>, 纤维的平均直径为 10  $\mu\text{m}$  ~ 12  $\mu\text{m}$ , 拉伸强度为 1.7 GPa。名称中“312”来源于三种成分的摩尔比, 即  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$  = 3:1:2, 换算为质量分数, 即 62 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、14 wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 24 wt%  $\text{SiO}_2$ 。加入  $\text{B}_2\text{O}_3$  的目的是为了提高莫来石的成核密度, 促进莫来石转变和减小晶粒长大<sup>[231]</sup>。但是  $\text{B}_2\text{O}_3$  在高温 (>1000°C) 下容易挥发, 造成纤维收缩和性能恶化, 因此, Nextel-312 纤维热稳定性不足, 主要是在低温下使用。为进一步改善纤维的高温性能, 3M 公司在 Nextel-312 纤维基础上降低了纤维中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量, 制备出了含有 2 wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$  的 Nextel-440 纤维。与 Nextel-312 纤维相比, Nextel-440 纤维有更好的耐高温性能。3M 公司曾经生产过该纤维, 后来由于其它更高性能纤维的问世而停产了。Nextel-550 纤维则完全去除了  $\text{B}_2\text{O}_3$  成分, 含有 27 wt%  $\text{SiO}_2$  和 73 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由过渡相  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和非晶相  $\text{SiO}_2$  组成, 与 Nextel-312 和 Nextel-440 纤维相比, 由于去除了  $\text{B}_2\text{O}_3$  成分, Nextel-550 纤维有较好的耐高温性能和抗蠕变性能。

和 SiC 纤维相比, 传统的氧化物纤维被认为具有较低的抗拉伸强度和抗高温蠕变性, 而在上世纪 90 年代中期, Nextel-610 纤维和 Nextel-720 纤维的研制成功彻底改变了人们对氧化物纤维的认识。其中, Nextel-610 纤维的抗拉伸强度可达 3.5 GPa, 其成分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 另外还添加有 0.7 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 0.3 wt%  $\text{SiO}_2$ <sup>[224]</sup>。Nextel-610 纤维是目前室温下抗拉伸强度最高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维, 非常适合于用作金属基复合材料的增强剂。而 Nextel-610 纤维基本上是单晶相的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在较高温度下, 由于晶粒快速长大, 其强度急剧下降, 且 Nextel-610 纤维还有一个非常明显的缺点是抗高温蠕变性差, 大约在 900°C 就开始发生蠕变现象<sup>[232]</sup>。Nextel-720 纤维是目前抗高温蠕变性能最好的商品化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维, 其抗拉伸强度为 2.1 GPa。Nextel-720 纤维是完全结晶的纤维, 其结晶相为 70 wt% 的富铝莫来石 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ ) 和 30 wt%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸较小 (约 70 nm), 镶嵌在莫来石基体中; 而莫来

石晶粒尺寸约 500 nm, 有着波浪形的轮廓。在晶粒细小的氧化物中, 蠕变率与晶粒大小成反比<sup>[233]</sup>, 因为组成 Nextel-720 纤维的莫来石晶粒尺寸较大, 所以其具有较好的蠕变性能。Nextel-720 纤维的强度在 1100°C 以下基本不改变, 在 1200°C 保温 100 h 的情况下还能保留 80% 的室温强度<sup>[234]</sup>。由于 SiO<sub>2</sub> 的存在, Nextel-720 纤维对碱金属和碱土金属的污染比较敏感, 容易在表面形成低熔点的硅酸盐。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 三元体系从 720°C 开始就可以生成液相, 硅酸盐液相的存在会促进 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的异常长大, 从而导致纤维性能的恶化<sup>[213]</sup>。

Nextel-650 纤维是一种新的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基陶瓷纤维, 其成分包括 89 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10 wt% ZrO<sub>2</sub> 和 1 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此外, Nextel-650 中还加入了 0.4 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为成核助剂, 这使得 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒只有约 100 nm, 20 nm ~ 30 nm 的 ZrO<sub>2</sub> 位于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶界或晶粒内部, 因此 Nextel-650 纤维单丝拉伸强度达到 2.5 GPa ~ 2.7 GPa。经测试, Nextel-650 纤维的蠕变率是 Nextel-610 纤维的 10 倍 ~ 100 倍, 这是由于掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或其他稀土元素能够降低纤维的高温蠕变率, Nextel-610 纤维在 1100°C 以下几乎不会发生蠕变现象, 1100°C ~ 1200°C 间蠕变速率也比 Nextel-610 纤维低 1 个数量级<sup>[235,236]</sup>。研究表明, Nextel-650 纤维的蠕变活化能位 850 kJ/mol, 明显高于 Nextel-610 纤维的 644 kJ/mol, 这归结于 Y<sup>3+</sup> 在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界的聚集抑制了晶界移动<sup>[237]</sup>。另外, Nextel-650 纤维具有较好的室温强度保留率, 在 1000°C 时强度几乎与室温强度相同, 经 1200°C 保温 100 h 后, 其单丝室温强度保留率约 70%<sup>[238]</sup>。

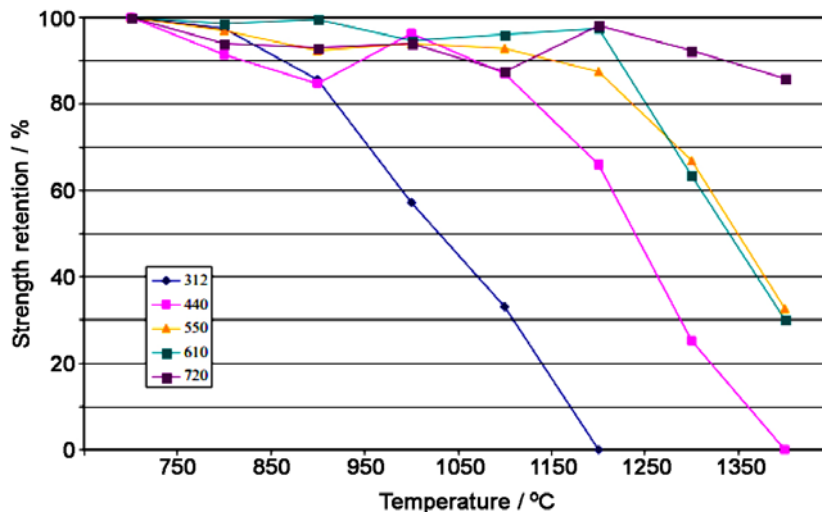


图 29 Nexel 系列 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维系列产品的高温强度保留率<sup>[239]</sup>  
Figure 29 Strength retention of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber in the Nexel series

图 29 示出了 3M 公司 Nexel 系列 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维产品的高温强度保留率。

3M 公司还研制成功了新一代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维 —— 含有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的钇铝石榴石 (Yttrium Aluminum Garnet, YAG) 纤维。YAG 连续纤维是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合氧化物, 化学性质稳定。YAG 纤维和其它 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维相比, 不仅具有高强度、高模量、耐高温等优良性能, 还具有优异的抗高温蠕变性能, 可广泛用作绝热耐火材料和结构增强材料。YAG 纤维具有较高的熔点 (1970°C), 可以在 1600°C 环境中连续使用数小时。YAG 纤维增强的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基复合材料具有优异的力学和高温性能, 可满足高温环境下复合材料的使用要求<sup>[240]</sup>。美国专利 5217933<sup>[241]</sup> 公开了一种 YAG 纤维的制备方法, 采用氯化铝、铝粉、甲酸、乙酸、乳酸、硝酸等原料, 按 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同的摩尔比制备出 YAG 陶瓷纤维。该方法加入了大量有机酸, 导致溶胶合成反应较为复杂。

杜邦公司 (DuPont) 在 20 世纪 70 年代报道了 FP 及其改进型 PRD166 高强度陶瓷纤维产品<sup>[238]</sup>。

PRD166 纤维直径较粗, 为 20  $\mu\text{m}$ , 其强度达到 2.1 GPa, 比 FP 纤维提高了 1/3, 这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中加入的 20 wt% t- $\text{ZrO}_2$  起到了抑制晶粒长大的作用, 提高了纤维的强度和模量<sup>[242]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体对 t- $\text{ZrO}_2$  有束缚作用, 使得纤维中部分 t- $\text{ZrO}_2$  在烧结的冷却过程中相转变为 m- $\text{ZrO}_2$ 。在裂纹尖端应力场作用下, t- $\text{ZrO}_2$  转变为 m- $\text{ZrO}_2$  时产生体积膨胀, 对裂纹产生压应力, 阻碍裂纹扩展, 提高裂纹扩展能量消耗, 起到了增韧的作用<sup>[243]</sup>。除提高强度外,  $\text{ZrO}_2$  的添加还改善了 PRD166 纤维的高温性能, 其蠕变温度 (1100°C) 比 FP 纤维提高了 100°C, 蠕变速率也小于 FP 纤维。

日本有四家公司进行  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维的研制<sup>[244]</sup>: 住友 (Sumitomo) 公司 1982 年就有关于研制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基纤维的报道, 并采用预聚合法生产出了牌号为 Altex 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维; 电气化学 (Denka) 公司在 1984 年至 1985 年间开发了莫来石质陶瓷纤维; 三菱采矿 (Mitsui Mining) 公司 20 世纪 90 年代初研制出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维, 纤维直径 10  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$ , 制品形式为纤维束; Nitivy 公司推出了 72 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、28 wt%  $\text{SiO}_2$  的氧化铝连续纤维, 纤维直径为 7  $\mu\text{m}$ , 晶型为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。住友公司和电气化学公司等还开发出了一套成熟的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维生产技术广泛用于生产中。

日本住友公司研发的 Altex 纤维是通过预聚合法制得的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维, 其热处理过程基本分为两段: 首先是在 760°C 分解有机物, 然后在 970°C 温度烧结。由于烧结温度较低, 莫来石没有结晶, 因此纤维由纳米级的过渡相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (85 wt%) 和非晶  $\text{SiO}_2$  (15 wt%) 组成<sup>[213]</sup>。纤维晶相为纳米晶体的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和无定型的  $\text{SiO}_2$ , 纤维的抗拉伸强度为 1.8 GPa。由于无定型  $\text{SiO}_2$  相在 1200°C ~ 1400°C 下有一个较高的蠕变率, 所以 Altex 纤维有良好的高温稳定性<sup>[245]</sup>。另外, 三菱矿工集团也生产了直径为 10  $\mu\text{m}$  的 Almax 纤维, 其化学组成与 Nextel-610 纤维相似, 晶相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于 Almax 纤维烧结后有较多的残余空隙, 所以与 Nextel-610 纤维相比强度较低。

荷兰 HILTEX 公司在 2009 年推出了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量分别为 60 wt%、70 wt% 和 80 wt% 的氧化铝基陶瓷连续纤维, 且可加工成纤维器件。

最近, 德国的化学纤维及织物研究所推出了 CeraFib 75 氧化铝连续纤维。干法纺丝得到的凝胶纤维成分为 72 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 28 wt%  $\text{SiO}_2$ 。在加工过程中, 由于硅的挥发, 二氧化硅含量降低, 导致纤维的最终组成变为 75 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 25 wt%  $\text{SiO}_2$ , 晶型为莫来石和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 室温强度达到 1.46 GP。文献 [246] 中对 CeraFib 75 纤维和 Nextel-720 纤维做了对比: CeraFib 75 纤维的室温强度较 Nextel-720 纤维低, 但 CeraFib 75 纤维在高温时具有更优良的强度保留率。

Okada 等人<sup>[247]</sup>分别以氯化铝、硝酸铝为铝盐, 氧化钇为钇源, 采用溶胶-凝胶法制备了 YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维。研究表明, 以硝酸铝做铝盐是有一定局限性的, 因为  $\text{NO}_3^-$  在回流过程中易分解, 会导致溶液 pH 升高、钇离子沉淀。Shojaie-Bahaabad 等人<sup>[248]</sup>以氯化铝、铝粉、盐酸和氧化钇为原料, 制备了 YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米结构纤维。研究发现, 在金属铝盐溶于水后, 在  $\text{pH} < 3$  的条件下金属离子以水合离子  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  形式存在, 而在  $\text{pH} > 3$  的条件下开始生成金属离子的氢氧化物  $[\text{M}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ , 此物质单个分子只能存在于稀溶液中, 但当溶液浓度增加时, 分子间可通过氢键和桥氧键分别形成 M-OH-M 和 M-O-M 链。Maston 等人<sup>[249]</sup>采用定边膜喂法, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  按一定比例混合熔融, 定向固化制得  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶纤维。该共晶纤维断裂强度高达 2 GPa, 蠕变强度也比单一的 YAG 纤维要高, 也可用作结构增强材料。Chani 等人<sup>[250]</sup>采用微拉拔法, 在高温下将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  按一定比例混合并熔融, 经 1600°C 过冷后, 用微拉法制备了 Nd:YAG 纤维。该纤维长度可达 500 mm, 主要用作激光材料。Chandradass 等人<sup>[251,252]</sup>采用异丙醇铝、氧氯化锆为原料, 羟乙基纤维素 (HEC) 为纺丝助剂, 采用挤出机制备凝胶纤维, 室温下干燥并烧结, 制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10 wt%  $\text{ZrO}_2$  纤维。差热分析表明纤维晶相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、t- $\text{ZrO}_2$  和 m- $\text{ZrO}_2$ , 扫描电镜显示纤维形成致密组织时的烧结温度约为 1600°C。

Song 等人<sup>[253]</sup>分别以  $\text{AlCl}_3$ -Al 粉-水和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Al 粉-水两种体系制备出了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续

纤维。研究发现, 铝粉和铝盐的摩尔比对溶胶的纺丝性能有较大影响, 对于  $\text{AlCl}_3\text{-Al}$  粉-水体系, 控制  $\text{Al}/\text{AlCl}_3$  的摩尔比在 2 ~ 5 能获得纺丝性能良好的溶胶, 而对于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Al}$  粉-水体系, 控制  $\text{Al}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的摩尔比约为 2 才能获得纺丝性能良好的溶胶。差热分析 (DTA) 发现,  $\text{Cl}^-$  比  $\text{NO}_3^-$  更难分解, 但由  $\text{AlCl}_3\text{-Al}$  粉-水体系中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变的相变温度更低。Shojaie-Bahaabad 等人<sup>[248,254]</sup>以异丙醇铝、硝酸铝、铝粉、氧化钇、硝酸钇为原料的硝酸盐体系和以氯化铝、铝粉、氧化钇、盐酸为原料的氯化物体系分别制备出  $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维, 并且对这两种体系进行了比较。

#### 4.2.2 国内研究现状

我国从 20 世纪 60 年代就开始对氧化物耐高温陶瓷纤维进行了研究和制备, 种类包括氧化硅质、硅酸铝质、莫来石质、氧化铝质及氧化铝质, 制作方式为熔融甩丝、溶胶甩丝等<sup>[228]</sup>。对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维的研究还基本停留在实验室阶段, 没有实现规模化的工业生产。目前国内进行  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维研究的主要机构有中科院山西煤炭化学研究所、厦门大学、陕西理工大学、山东大学等<sup>[202]</sup>。其中, 中科院山西煤炭化学研究所主要从事对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  长、短纤维制备及性能的研究, 采用胶体工艺法, 将铝盐制成溶液, 加热收缩, 制成纺丝胶体, 然后在特定条件下成纤和热处理, 获得多晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维, 目前已拥有两种系列的纤维。厦门大学采用铝金属盐为原料, 首先合成具有纺丝性能的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶, 并由此干纺得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶纤维, 热处理和高温烧结后获得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维<sup>[255]</sup>。陕西理工大学多年致力于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维的制备与研究, 以无机铝盐和铝粉为铝源, 分别与不同的有机酸和纺丝助剂为原料, 制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维。山东大学主要针对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基连续陶瓷纤维的制备基础, 对可纺性溶胶的控制合成进行了大量研究, 集中在溶胶粒子微观结构和表面状态、胶粒间相互作用等的控制及其与溶胶流变性关系以及可纺性溶胶的性质与纤维性质间的关系等, 并在此基础上制备了不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的可纺性溶胶; 对溶胶流变性质、纺丝条件、纺丝工艺等进行了深入系统研究, 进而制备了长度达到 1000 m 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维。此外, 山东大学还对凝胶纤维的致密化过程进行了大量研究, 进一步探讨了凝胶纤维结构、组成等与致密化的关系以及热处理过程对纤维致密化的影响问题, 目前正在进行放大化研究。

孙鹏等人<sup>[256]</sup>采用异丙醇铝-硝酸铝-正硅酸乙酯水溶体系, 利用溶胶-凝胶法合成了均匀、稳定的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  纤维干法纺丝前驱体溶胶。结果表明, 经水解缩聚反应, 该溶胶体系内生成了尺寸约为 10 nm ~ 20 nm 的溶胶颗粒, 红外光谱分析表明在酸性条件下溶胶体系中存在  $\text{Si-O-Si}$ 、 $\text{Si-O-Al}$ 、 $\text{Al-O-Al}$  等结构单元。

Chen 等人<sup>[257-259]</sup>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。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 wt% 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, 溶胶经 1000°C 烧结后, 得到的纤维密度可达  $3.2 \text{ g/cm}^3$ ; 1100°C 热处理后, 纤维直径为  $45 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ , 抗拉强度约为 900 MPa。

姚树玉<sup>[208]</sup>采用熔融法, 从  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  ( $\text{FeO}/\text{MgO}$ ) 体系中制备出了连续纤维, XRD 结果表明纤维的主晶相为莫来石加一定量的玻璃相; SEM-EDS 结果进一步证明了纤维中主晶相为莫来石, 同时显示莫来石的形态为针状或棒状组织。该纤维不同于普通硅酸铝纤维, 硅酸铝纤维中莫来石析晶温度约为 980°C, 而该纤维莫来石析晶温度在 1350°C ~ 1500°C 范围内, 即该纤维的耐火性明显高于普通硅酸铝纤维。进一步提高该纤维耐火性的方法是将其放入浓度为 20% 的氢氟酸溶液中浸泡, 沥滤出其中的玻璃相, 而后烧结使其致密化。

陈立富等人<sup>[260]</sup>将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶和  $\text{SiO}_2$  溶胶混合, 添加纺丝助剂, 浓缩得到可纺性溶胶, 干法纺丝得到凝胶纤维; 将凝胶纤维热解后烧结, 得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维。他们系统地研究了铝粉和氯



化铝比例、铝盐浓度、反应时间、氧含量等因素对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶组成和结构的影响, 首次提出铝粉和氯化铝的反应机理, 指出决定铝溶胶性能的关键因素是溶液的 pH 值。

乔健等人<sup>[261]</sup>以铝粉、无水氯化铝、冰醋酸为原料, 采用离心纺丝工艺制备了多晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维。实验结果表明前驱体溶胶具有良好的稳定性和可纺性。凝胶纤维表面光滑、直径均匀, 约  $18\ \mu\text{m}$ 。在  $840^\circ\text{C}$  热处理 2 h 后, 纤维由无定型态转变成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相,  $1100^\circ\text{C}$  热处理后变成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。随着热处理温度的升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维中的晶粒逐渐长大、纤维强度逐渐下降。此外, 乔健等人<sup>[262]</sup>还以无水氯化铝、铝粉、碱式碳酸锆、醋酸钇和醋酸为原料, 采用溶胶-凝胶法和离心纺丝技术制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)$  复合纤维。结果表明, 前驱体溶胶具有良好的稳定性和可纺性。凝胶纤维最大长度达 70 cm,  $1200^\circ\text{C}$  热处理后完全转变成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{t-ZrO}_2$  相。凝胶纤维经干燥后, 具有光滑的表面和均匀的直径, 约为  $9\ \mu\text{m}$ 。随着热处理温度的升高, 晶粒逐渐长大、纤维强度逐渐下降。

谭宏斌等人<sup>[263]</sup>以硝酸铝为铝源, 分别与不同的有机酸(乳酸<sup>[198]</sup>、苹果酸<sup>[264]</sup>、酒石酸<sup>[265]</sup>)和 PVP 为原料, 制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维。当硝酸铝:有机酸:PVP 的质量比为 10:3:1.5 时, 溶胶纺丝性能最好。 $1200^\circ\text{C}$  热处理后, 纤维直径均匀, 表面光滑。其相变顺序为无定型态  $\rightarrow \eta$  相  $\rightarrow \gamma$  相  $\rightarrow \delta$  相  $\rightarrow \theta$  相  $\rightarrow \alpha$  相。采用不同的有机酸分别制备的纤维平均直径略有不同。谭宏斌课题组还采用无机铝盐、金属铝、氧化钇、醋酸为原料, 加入一定量的纺丝助剂, 浓缩纺丝后得到 YAG 基纤维原丝, 将凝胶纤维干燥、烧结后得到 YAG 基连续纤维。但是, 此方法没有对纤维长度进行探讨。此外, 该课题组还用  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  溶胶和 TEOS 为原料, 制备了氧化锆-莫来石复合纤维。凝胶纤维在  $1400^\circ\text{C}$  烧结后直径约  $3\ \mu\text{m}$ , 具有光滑的表面和均匀的直径<sup>[266]</sup>。

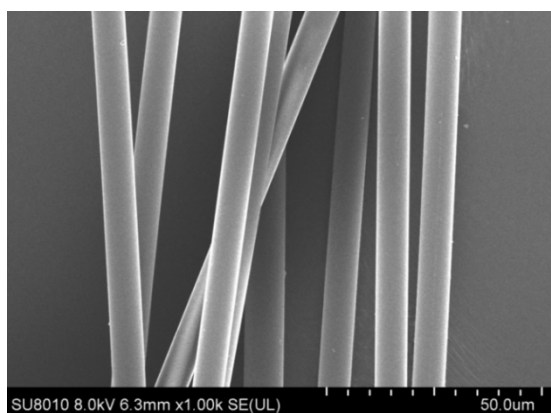


图 30  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合陶瓷连续纤维的 SEM 照片  
Figure 30 SEM micrograph of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composite continuous fibers

陈代荣课题组<sup>[267]</sup>利用含  $\text{Al}_{13}$  胶粒的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶、 $\gamma\text{-AlOOH}$  纳米分散液、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  溶胶、冰醋酸和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 制备可纺性前驱体溶胶, 采用干法纺丝技术制备凝胶连续纤维, 再经过热处理得到直径  $6\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$  的 YAG 连续纤维, 其强度可达 1.07 GPa。该课题组还以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶、 $\gamma\text{-AlOOH}$  纳米分散液、醋酸锆和硝酸钇为原料, 并以聚乙烯醇 (PVA) 为纺丝助剂, 通过溶胶-凝胶结合干法纺丝制得凝胶纤维, 经预处理及高温煅烧后形成  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合陶瓷连续纤维, 纤维单丝拉伸强度可达 2.54 GPa, 纤维晶相为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{t-ZrO}_2$ <sup>[268]</sup>。图 30 为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合陶瓷连续纤维的 SEM 照片。

### 4.3 氧化铝纤维的应用

美国国防部和能源部投入了大量经费实施包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷纤维在内的高性能复合材料的研究计划 (CFCC)<sup>[269]</sup>。美国在研究  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  基连续陶瓷纤维材料的应用方面范围较广, 旨在提供航空、航天及机械领域的节能材料。日本、英国等基于技术和商业利益也争相开展此类纤维材料的研制, 如日本政府于 1981 年启动了“未来工业基础技术的研究与开发计划”<sup>[270]</sup>, 以开发具有高潜在价值的新材料, 其工业界、大学及国立研究机构都加入到这项计划中, 进行金属、陶瓷及塑料领域的研究, 并建立了能够在 20 世纪 90 年代至 21 世纪产生较强竞争力的复合材料研究计划, 以抢占新材料科技的制高点, 从中获得巨大的商机和可观的经济利益。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基连续陶瓷纤维是其中之一。

### 4.3.1 高温隔热耐火材料

传统的隔热材料日渐无法满足民用高效节能和军用、航空航天等特种装备对隔热材料提出的要求。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维具有质量轻、耐高温、热膨胀系数小、抗热震性能好等优点, 可用作轻质隔热材料以替代传统的隔热材料。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的导热系数只相当于传统耐火材料的 10%, 因此广泛应用于机械、冶金、化工等高温工业的窑炉等热工设备中。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维还具有优良的红外加热效果及热辐射能力, 因此可用作陶瓷烧成窑、石化裂解炉、燃烧炉等高温炉的内衬材料。

德国奥格斯堡的 MT 航空航天公司研发了两种不同的内部多层隔热体系, 中温 ( $1000^\circ\text{C}$ ) 多层隔热材料用 Nextel-312 织物浸渍制成; 高温 ( $1600^\circ\text{C}$ ) 多层隔热材料则采用 Nextel-440 织物<sup>[271]</sup>。美国 ILC Dover 公司<sup>[272]</sup>为火星登陆计划设计了一种新型的充气式气球伞, 包括 25 层多层隔热结构的柔性热防护系统, 其中最外层采用的就是 3M 公司的 Nextel-312 纤维, 以抵抗高达  $1150^\circ\text{C}$  的表层温度。美国航天回收系统公司<sup>[273]</sup>开发出一种用于载荷回收及航天员救生用的充气式回收飞行器, 也是选用 Nextel 纤维作为表面的隔热材料, 以抵抗  $980^\circ\text{C}$  的高温。

### 4.3.2 结构增强材料

与碳纤维和金属纤维相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维表面活性高, 且可通过缠绕、编织制成无纺布、编织带、绳索等多种形式的二维、三维纤维预制体(图 31), 因此可在陶瓷、树脂、金属基等复合材料中作为增强体使用, 起到提高材料机械强度与柔韧性的同时不降低材料耐热性的作用。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维具有良好的力学性能, 抗拉伸强度最高的 Nextel-610 纤维强度可达 3.3 GPa, 已经可以和玻璃纤维相媲美, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维具有良好的高温强度保留率, 如 Nextel-720 纤维的强度在  $1100^\circ\text{C}$  以下基本不改变<sup>[274]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维作为复合材料增强体应用于增强金属效果显著, Nextel-610 纤维增强铝合金的强度可达 1500 MPa<sup>[275]</sup>。目前  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强铝基复合材料连续的制备工艺主要有起亚浸渍法和挤压铸造法<sup>[276]</sup>, 其中铸造工艺的成本相对较低, 且制备复合材料的性能也相对较高。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强铝基复合材料具有非常优异的纵向力学性能, 可用来代替铝合金、钢铁材料及聚合物基复合材料, 用作导弹的硬质弹尾, 飞机着陆起落架, 强化梁, 电缆增强芯等<sup>[275,277]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强技术及复合材料在汽车发动机部件中也得到了广泛应用。1984 年制作出了第一根  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维增强铝合金活塞连杆, 后经 Mazda 汽车公司发展成为实用化连杆。据报道, 本田公司在轿车上已使用了五万根这样的连杆。美国杜邦公司与日本本田公司合作制造了多种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维增强铝基复合材料连杆, 并成功地应用于本田公司的实验车和意大利 FIAT 高级赛车。其他应用还有汽车发动机活塞连杆、气门、集流腔等<sup>[269]</sup>。

3M 公司成功地将新型复合材料应用于高性能扩容导线<sup>[278]</sup>, 其开发的加强型复合铝芯架空导线 (Aluminum Conductor Composite Reinforced, ACCR) 是由耐热铝铅绞线包围一种轻便陶瓷纤维增强型铝芯, 每根芯线包含数千根小直径 (12 mm)、高强度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维, 由陶瓷纤维连续地与芯线方向一致地嵌在高纯度铝中。3M 公司的 ACCR 架空导线已经在 3M 的高压实验室以及野外试验中经历了 6 年的充分测试研究, 近年来, ACCR 导线已经在欧美地区得到了广泛应用, 中国国内也在 2007 年上海 220 kV 杨新线的改造工程首次采用了 ACCR 导线。



图 31 3M 公司生产的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维产品  
Figure 31 Products of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  continuous fiber manufactured by 3M

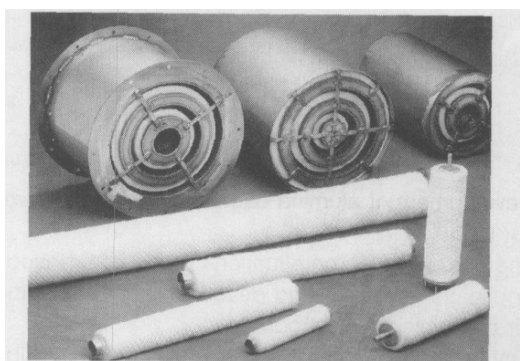


图 32  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续陶瓷纤维过滤载体  
Figure 32 Filter carriers fabricated using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  continuous fibers

连续纤维具有良好的热稳定性和化学稳定性,可在高温过滤领域广泛应用。美国 3M 公司采用 Nextel 系列纤维开发出了连续陶瓷纤维过滤载体(图 32)。利用连续纤维的特点,采用 CFCC 工艺经缠绕制备出的过滤载体呈现网状多孔结构<sup>[269]</sup>。与其它类型陶瓷过滤材料相比, $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维过滤材料具有生产工艺简单、原料成本低、来源广泛、过滤效果好等特性,因此具有较高的应用价值和商业前景。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维是良好的红外辐射材料,具有抗氧化、消音、绝缘、耐油等特性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维还可以与树脂复合材料良好结合,其弹性大于玻璃纤维,压缩强度高于碳纤维,因此可以在一些领域取代玻璃纤维和碳纤维<sup>[279]</sup>。

#### 4.4 小 结

$\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维是近年来发展起来的一种新型无机氧化物陶瓷纤维,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  短纤维相比, $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续陶瓷纤维不仅具有短纤维的优良性质,还能通过缠绕、编织制成二维、三维预制体,在复合材料中用作增强体,是良好的高温隔热耐火材料,同时也被认为是 21 世纪高温结构部件最有希望的候选材料。市场对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维及其制品的需求逐年增加。

美国杜邦公司、3M 公司以及日本的住友化学公司等已研制出了一套成熟的生产  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基连续陶瓷纤维的生产技术并且广泛应用于商业生产中<sup>[221]</sup>。目前, $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维拉伸强度可与 Nicalon 纤维相比,最高可达 3.3 GPa,模量最高 420 GPa,不亚于 Nicalon 纤维。长时间使用温度一般在 1000°C 以上,有些甚至可在 1400°C 高温下长时间使用而保持一定的强度不下降,这是碳纤维和 Nicalon 纤维等无机纤维所无法达到的。

国外  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维研究起步较早,目前的生产技术已趋于成熟,纤维制品性能优越,已在商业化中生产应用<sup>[255]</sup>。高强度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维合成工艺主要掌握在美国、日本等发达国家手中。由于技术封锁,我国  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的研究水平与国际先进水平存在较大差距。尽管近年来国内开始给予  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维极大的关注,但主要是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  短纤维的研制中取得了较大的进展,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维在耐火绝热领域得到了充分利用。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷连续纤维方面,国内研究水平还相对落后,很多还在实验阶段,得到的纤维连续性和力学性能达不到相关应用部门的要求<sup>[221]</sup>。目前研究者仍在探索溶胶的制备方法与路线,把重点放在于溶胶的流变性和稳定性上,较少涉及纺丝以及凝胶纤维在后续处理过程中的结构和组织演变,对造成纤维结构疏松、裂纹、粉化等缺点以及结晶相不纯的原因研究较少<sup>[213]</sup>。同时,由于国外技术封锁,国内研究人员在纺丝和烧结等设备的选择上面临着不小的困难。

可喜的是,在国家大力扶持下,相关研究院和高校越来越重视对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基连续陶瓷纤维的研究,已经取得了较大的突破。

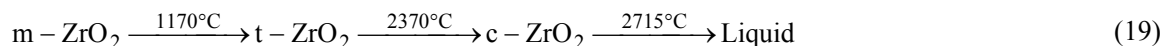
此外, $\text{Al}_2\text{O}_3$  连续纤维如 Almax、Nextel-610、Nextel-650 和 Nextel-720 等在陶瓷基复合材料上也有大量应用<sup>[235]</sup>。纤维可提高陶瓷的韧性和强度,当裂纹接近或达到纤维表面时,纤维基体界面的阻尼作用可控制裂纹扩展,使裂纹从它原来的方向发生偏转、分枝,从而消耗裂纹前端的能量,达到增韧强化陶瓷材料的目的<sup>[213]</sup>。

#### 4.3.3 其它方面

在冶金、电力、煤化工、石油化工等行业中有大量高温工业窑炉,排放出大量高温废气及细颗粒物,这是当前环境污染的重要来源。 $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 5 氧化锆纤维

氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 是锆的主要氧化物。纯的氧化锆有三种晶型: 低温下的单斜相 (Monoclinic, m-ZrO<sub>2</sub>)、在 1170°C 以上的四方相 (Tetragonal, t-ZrO<sub>2</sub>) 以及在 2370°C 以上的立方相 (Cubic, c-ZrO<sub>2</sub>)。三种晶型之间相互转化关系如下:



室温条件下, 单斜相是稳定相, 四方和立方相是亚稳相, 无法稳定存在。三种晶型的空间群分别为 P2<sub>1</sub>/c、P4<sub>2</sub>/nmc 和 Fm $\bar{3}$ m, 晶胞结构如图 33 所示<sup>[280]</sup>。

三种晶型 ZrO<sub>2</sub> 的理论密度、线热膨胀系数及晶胞参数列于表 8。由表 8 可以看出, 发生晶型转变时 ZrO<sub>2</sub> 晶格常数发生较大变化。t-ZrO<sub>2</sub> 与 m-ZrO<sub>2</sub> 之间的相转变属于马氏体相变, 这个过程伴随着 8% 的剪切应变和 5% 的体积膨胀效应, 体积膨胀会导致氧化锆制品毁灭性的损坏。室温下, 纯 ZrO<sub>2</sub> 为单斜相, 通过加入适量的稳定剂 (如 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 或 CeO<sub>2</sub> 等), 在室温下可获得 t-ZrO<sub>2</sub> 或 c-ZrO<sub>2</sub> 材料, 分别称为部分稳定氧化锆 (Partially Stabilized Zirconia, PSZ) 和全稳定氧化锆 (Fully Stabilized Zirconia, FSZ)。

ZrO<sub>2</sub> 熔点较高, 为 2715°C, 软化点在 2390°C ~ 2500°C 之间, 沸点为 4300°C, 是一种优异的耐高温隔热材料。ZrO<sub>2</sub> 还具有耐磨、抗热冲击、折射率高、热容小等特点。其莫氏硬度为 7, 导热率在 20°C ~ 1000°C 之间为 1.51 W/(mol·K) ~ 5.2 W/(mol·K), 热容为 57.8 + 16.7 × 10<sup>-3</sup> kJ/(mol·K), 高温蒸汽压低, 常温下电导率低, 电阻达 10<sup>13</sup> Ω·m, 1000°C 以上为离子导体<sup>[283]</sup>。

常见的 ZrO<sub>2</sub> 有纳米粉、空心球、晶体、晶须、纤维等存在形式。ZrO<sub>2</sub> 纳米粉是制备特种陶瓷最重要的原料之一, 它可以制备多种功能陶瓷, 在热障涂层材料、高温发热材料、催化剂载体、润滑油添加剂、医用、通讯、传感、耐磨材料等方面都有应用<sup>[284-288]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 空心球在等离子喷涂热障涂

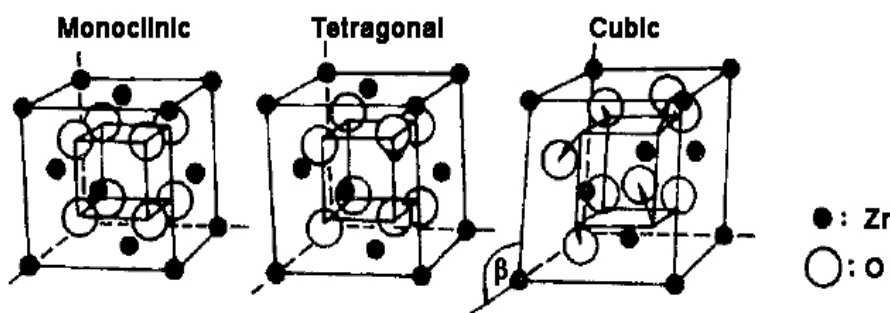


图 33 ZrO<sub>2</sub> 三种晶型的晶胞结构  
Figure 33 Crystal structures of cubic, tetragonal, and monoclinic zirconia

表 8 ZrO<sub>2</sub> 三种晶型的理论密度、热膨胀系数及晶胞参数<sup>[281,282]</sup>  
Table 8 Theoretical density, thermal expansion coefficient and cell parameters of zirconia crystal phases

	Theoretical density / g·cm <sup>-3</sup>	Linear thermal expansion coefficient / °C <sup>-1</sup>	Cell parameters			
			a / Å	B / Å	C / Å	β
m-ZrO <sub>2</sub>	5.68	6.5 × 10 <sup>-6</sup>	5.142	5.206	5.313	99°18'
t-ZrO <sub>2</sub>	6.10	11.0 × 10 <sup>-6</sup>	3.653	3.653	5.293	90°
c-ZrO <sub>2</sub>	6.27	10.5 × 10 <sup>-6</sup>	5.272	5.272	5.272	90°

层中应用广泛,多用于航空航天、特种涂层等领域<sup>[289]</sup>。天然存在的  $ZrO_2$  晶体多呈单斜相。立方相  $ZrO_2$  晶体多为人工合成,由于其在光学上与钻石非常接近,而价格较为低廉,多被用于制作首饰或观赏摆件<sup>[290]</sup>。 $ZrO_2$  晶须主要用作复合材料增强体。

$ZrO_2$  纤维是超高温条件下的理想绝热保温材料,广泛应用于高温设备的绝热保温、航空航天等领域,其制品包括纤维纸、纤维毡、纤维布、纤维筒、刚性  $ZrO_2$  纤维异型件以及  $ZrO_2$  纤维织物等。此外,  $ZrO_2$  纤维还可用于电池隔膜材料、制备金属基或陶瓷基复合材料、气体液体的纯化分离、氧气含量测定以及催化反应膜等<sup>[291-295]</sup>。

### 5.1 氧化锆纤维的特点

$ZrO_2$  纤维除了具有氧化锆的优良性能外,还具有长径比大、比表面积大、有足够的强度和韧性等特点。由于导热系数、高温蒸汽压和热容在所有金属氧化物中最小,  $ZrO_2$  纤维与其他纤维相比具有更好的绝热或隔热性能,作为隔热材料可以在超过  $1600^\circ\text{C}$  的环境下长期使用,最高使用温度可达  $2200^\circ\text{C}$ 。而且,  $ZrO_2$  纤维在高温下不易挥发、无污染。 $ZrO_2$  纤维化学性质稳定,耐酸碱腐蚀能力强,力学性能优良,抗拉强度高,抗热震性能优异。这一系列优异的物理化学特性保证了  $ZrO_2$  纤维可以在极端条件(高温、高压、极酸碱)下保持性能稳定,使得  $ZrO_2$  纤维具有超越一般陶瓷纤维的特性,因此可比莫来石纤维、硅酸铝纤维、 $Al_2O_3$  纤维等具有更高的使用温度范围和性能。 $ZrO_2$  纤维是唯一能满足  $1600^\circ\text{C}$  以上超高温氧化气氛下长期使用的高档轻质耐火纤维材料。从组成结构上说,  $ZrO_2$  纤维是由纯四方/立方相氧化锆纳米晶粒构成的多晶质耐火纤维。四方相  $ZrO_2$  在受到裂纹尖端应力作用时会发生向单斜相的马氏体转变,这种转变常常伴随着 5% 的体积变化,并吸收断裂能量,延迟裂纹发展,是一种具有较好力学性能的增韧陶瓷材料。这些优异的力学、热学、化学性质表明  $ZrO_2$  纤维是一种优秀的高温热防护和高温结构材料。

$ZrO_2$  纤维主要分为连续纤维和短纤维两类。国际上将长度大于 1 m 的  $ZrO_2$  纤维定义为连续纤维,长度为厘米或毫米级别的纤维称为短纤维。 $ZrO_2$  连续纤维数百乃至数千根组成一束,可有序缠绕或进行二维、三维编织,用于增强复合材料,主要用于航空航天以及国防等尖端领域,如航天飞行器的某些结构部件<sup>[294]</sup>。短纤维对长度和有序性要求不是很苛刻,制备工艺相对简单,常用来做纤维纸、纤维毡、纤维毯、纤维布、纤维筒、刚性  $ZrO_2$  纤维异型件等,用作超高温隔热或密封材料,例如:纤维纸可以用来做碱性电池隔膜,此外还可作为特殊电池的隔膜、催化剂载体等;纤维布可以用做卫星电源以及锂系热电池的隔膜;纤维筒可以用作真空反射炉罩<sup>[290-293,295]</sup>等。只有  $ZrO_2$  纤维布膜是氢镍电池的理想隔膜材料,美国已成功地将  $ZrO_2$  纤维布膜用于卫星电池上,使卫星的寿命达到 15 年以上。除国防工业外,  $ZrO_2$  纤维在其他各种高技术领域也得到了广泛应用,如高、中频感应加热炉、单晶炉、高温真空热屏蔽、各种高温电炉的填料和垫片、大型热等静压炉、轧钢加热炉、均热炉、高温陶瓷窑的隔热层等。

### 5.2 氧化锆纤维的发展现状

鉴于  $ZrO_2$  纤维的突出优势和在许多领域的重要用途,尤其是在军事领域上的重要性,美国、英国、苏联、日本、德国等发达国家以及中国、印度等发展中国家都对  $ZrO_2$  纤维给予了高度关注。

20 世纪 60 年代末,美国联合碳化物公司 (Union Carbide Corporation) 率先成功制备  $ZrO_2$  纤维,1974 年美国成立了 Zircar 公司,主要进行  $ZrO_2$  纤维及其他各种氧化物纤维制品的研制与生产。英国的帝国化学公司于 20 世纪 70 年代初研制出了  $ZrO_2$  纤维,并将其命名为 Saffil,但并未实现工业化生产。日本的品川耐火材料公司研制出了  $ZrO_2$  陶瓷短纤维。此外,国外的其他一些研究机构也陆续展开了  $ZrO_2$  纤维的研究工作。表 9 汇总了国外关于  $ZrO_2$  纤维研究的一些进展情况。

表 9 国外 ZrO<sub>2</sub> 纤维研究进展  
Table 9 Summaries of the research progress in ZrO<sub>2</sub> fibers (overseas)

Year	Raw material	Spinning method	Fiber length	Properties	Ref.
1987	ZrO(AC) <sub>2</sub> , Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Glass rod drawing	Max. 50 cm	Diameter: 2 μm ~ 5 μm; Tensile strength: 1.5 GPa ~ 2.6GPa	[296]
1990	Acetyl acetone, C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Zr, C <sub>39</sub> H <sub>91</sub> O <sub>14</sub> Y <sub>5</sub>	Glass rod drawing	Max. 50 cm	Diameter: 1 μm ~ 100 μm	[297]
1991	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Zr, Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , butyl alcohol, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	Glass rod drawing	—	—	[298]
1993	(etac)2Zr(OPri) <sub>2</sub> , HCl, C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> O <sub>10</sub> Y	Dry spinning	About 100 cm	Diameter: 10 μm ~ 13 μm; Tensile strength: 1 GPa	[299]
1994	Ethyl acetoacetate, ZrOCl <sub>2</sub>	Dry spinning	—	Diameter: 10 μm ~ 20 μm; Tensile strength: 1.5 GPa (ave.), 1.8 GPa (Max.)	[300]
1998	Ethyl acetoacetate, ZrOCl <sub>2</sub> , triethylamine, C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Y	Dry spinning	—	Diameter: 12-18μm; Tensile strength: 1.4 GPa; tetragonal phase	[301]
2000	Ethylene glycol, ZrOCl <sub>2</sub> , triethylamine, C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> Y	Dry spinning	—	Diameter of the precursor: 50 μm ~ 70 μm	[302]
2006	ZrOCl <sub>2</sub> , Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , PVP	Electrospinning	Several millimeter	—	[303]
2014	Zirconium isopropoxide, PVA, acetylacetone, acetic acid, 2-methoxyethanol	Electrospinning	—	Diameter: 150-400nm	[304]



图 34 高强度 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维照片  
Figure 34 Photograph of high strength ZrO<sub>2</sub> continuous fibers

与国外相比, 我国的 ZrO<sub>2</sub> 纤维研究起步较晚。1984 年, 山东工业陶瓷研究设计院开始对 ZrO<sub>2</sub> 纤维进行实验室研制。1986 年以来, 随着航天工业及民用事业对超高温耐火材料需求的增加, 采用新方法和新技术探索制备高性能 ZrO<sub>2</sub> 纤维日益受到关注, 但直到 2000 年以后才取得突破性进展。

2001 年, 山东大学陈代荣等人<sup>[305]</sup>通过电解氧氯化锆、硝酸钇和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液制得可纺性溶胶, 经干法纺丝获得前驱体纤维, 热处理后制得 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维。2002 年, 山东大学晶体材料国家重点实验室率先采用溶胶-凝胶法和有机聚锆前驱体法制备出了 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维 (图 34)

和短纤维, 其中连续纤维抗拉强度达 2.8 GPa<sup>[306]</sup>, 目前短纤维及其相应制品应用已成功实现产业化。

2008 年, 翟林峰等人<sup>[307]</sup>以氧氯化锆为原料、异丙醇为溶剂、乙酰丙酮为配位剂、双氧水为水解促进剂, 采用溶胶-凝胶法制备了 ZrO<sub>2</sub> 前驱体连续凝胶纤维, 经热处理后得到 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维。纤维的平均直径在 15 μm 左右。纤维中存在大量的纳米级气孔, 纤维的其他性能未见报道。2009 年, Yu 等人<sup>[308]</sup>以氧氯化锆为锆源、醋酸钾为配体、P-123 为助纺剂, 采用干法纺丝工艺成功制备了数厘

米长的  $ZrO_2$  介孔纤维, 该介孔  $ZrO_2$  纤维的比表面积为  $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔隙体积为  $0.199 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。2010 年以来, Li 等人<sup>[309]</sup>、Yin 等人<sup>[310]</sup>、Chen 等人<sup>[311]</sup>、Cai 等人<sup>[312]</sup>分别采用不同的前驱体纺丝液通过静电纺丝技术制备了  $ZrO_2$  纳米纤维。

2013 年, 刘和义等人<sup>[313]</sup>采用氧氯化锆和双氧水为原料, 氯化钬为稳定剂, 通过离心甩丝法成功制备直径为  $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的  $ZrO_2$  纤维, 但并未提及纤维强度。2017 年, Wang 等人<sup>[314]</sup>采用氧氯化锆为锆源, 以甲醇为溶剂, 加入醋酸钾后取过滤后的溶液加入 CTAB 和硝酸钬作为稳定剂, 得到一种稳定的聚醋酸氧锆 (PEZ) 前驱体溶胶, 对不同氧氯化锆和醋酸钾比例对溶胶聚合结构与流变学行为进行了研究, 所制备的 PEZ 前驱体溶胶性质稳定, 采用干法纺丝并通过热处理工艺获得了直径约为  $10 \mu\text{m}$  的  $ZrO_2$  连续纤维。

$ZrO_2$  纤维的优良性能使其在多个材料领域, 尤其是军工领域有特殊应用价值。对于  $ZrO_2$  纤维的生产和出口, 美国、日本等国家都有严格的限制, 因此国内的市场空白期较长。直到最近几年, 国内才逐渐开始有部分企业生产和销售  $ZrO_2$  纤维及其制品。绍兴市圣诺超高温晶体纤维材料有限公司、山东德艾普节能材料有限公司、南京理工宇龙新材料科技股份有限公司、山东红阳耐火保温材料股份有限公司、中钢集团洛阳耐火材料研究院等企业已经开始生产销售  $ZrO_2$  纤维及其制品。

### 5.3 氧化锆纤维的制备方法

由于  $ZrO_2$  熔点高 ( $2715^\circ\text{C}$ ), 很难采用熔融法来制备纤维, 常用的  $ZrO_2$  纤维制备方法有浸渍法、共混纺丝法、溶胶-凝胶法、聚锆前驱体法等。

(1) 浸渍法<sup>[291,292,315-319]</sup>: 其基本原理是将粘胶丝 (如水合纤维素) 或整个织物浸在氧氯化锆或硝酸氧锆溶液中, 于  $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$  浸泡  $3 \text{ h} \sim 6 \text{ h}$ ; 处理后的材料在空气中干燥, 然后进行热解和煅烧, 除去有机组分后即得到具有一定拉伸强度的  $ZrO_2$  纤维。美国 Union Carbide 公司用这种方法制得氧化钬稳定的  $ZrO_2$  短纤维。该方法尽管工艺简单, 但所用前驱体锆含量低而有机成分含量高, 在煅烧过程中体积收缩大, 有机物分解导致晶粒间空隙较多, 因而得到的纤维强度较低, 不能得到致密和连续的  $ZrO_2$  纤维。美国 Zircar 公司的  $ZrO_2$  短纤维就是利用该方法制备的, 他们使用  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  来稳定  $ZrO_2$  的四方相。

(2) 共混纺丝法<sup>[320-323]</sup>: 这一方法是将有机聚合物与锆盐或  $ZrO_2$  纳米粉溶解或分散在溶剂中, 经过浓缩得到纺丝液, 经过纺丝、热处理后得到  $ZrO_2$  纤维。该方法制备的前驱体纤维锆含量低、工艺复杂; 得到的纤维强度低、连续性差。

(3) 溶胶-凝胶法<sup>[299-301,324-343]</sup>: 溶胶-凝胶法采用无机或有机锆盐经过部分水解缩合得到具有  $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}-$  的长链大分子溶胶, 然后经过纺丝工艺和一定的热处理制度得到  $ZrO_2$  纤维。该方法制备的前驱体中锆含量高, 纺丝性能好, 热处理过程中因有机物分解造成的缺陷较少, 纤维强度高, 可以实现高强度  $ZrO_2$  连续纤维的制备; 但是该方法得到的溶胶不稳定, 常会自发转变为凝胶而无法进行纺丝。

(4) 聚锆前驱体法<sup>[297,306,344,345]</sup>: 采用锆盐与有机配体进行配位缩合形成具有长链大分子的有机锆聚合物, 将有机锆聚合物溶解在甲醇等有机溶剂中得到纺丝性能极好的溶胶, 然后经过纺丝工艺和一定的热处理制度得到  $ZrO_2$  纤维。该方法制备的  $ZrO_2$  纤维除具有溶胶凝胶法所具备的优点外, 其前驱体质量稳定、可以重复利用、适合工业化生产。

无论采取哪一种方法制备  $ZrO_2$  纤维, 纺丝成纤都是纤维制备的重要工艺环节。制备  $ZrO_2$  纤维常用的纺丝方法有挤压干法成纤、离心甩丝成纤、静电纺丝成纤。

(1) 挤压干法成纤<sup>[306,337-339,344-346]</sup>: 挤压干法纺丝是将前驱体溶胶装入带有喷丝板的纺丝筒, 在

压力作用下使前驱体溶胶从喷丝板喷出并干燥后成为前驱体纤维, 前驱体纤维可以在牵伸装置的牵引下连续纺丝。干法纺丝过程中影响纤维性能的因素很多, 如前驱体溶胶粘度、压力、干燥速度等都会影响纤维的性能。因此, 干法纺丝是一个复杂的过程, 只有将各参数调整到最佳才能得到性能优异的凝胶纤维。此方法主要用来制备成束的、可进行缠绕卷曲以及二维或三维编织的  $ZrO_2$  连续纤维。

(2) 离心甩丝成纤<sup>[344,347]</sup>: 离心甩丝是将前驱体溶胶装入纺丝容器内 (带有小孔或小的狭缝), 纺丝容器在高速电机的作用下高速旋转, 前驱体溶胶在离心力作用下经小孔或狭缝甩出拉长, 获得前驱体凝胶纤维。与干法纺丝相比, 离心甩丝对前驱体的要求较低。在一定粘度范围内, 前驱体溶胶在适当的温度和湿度下, 经过一定转速甩丝即可获得凝胶纤维。此方法生产效率高、设备简单、适合工业化生产; 但是离心甩丝无法制备有序可编织的  $ZrO_2$  连续纤维, 多用于制备对有序性要求不高的  $ZrO_2$  短纤维。

(3) 静电纺丝成纤<sup>[303,348-350]</sup>: 静电纺丝是前驱体纺丝液在静电场作用下经过喷射拉伸、干燥固化后获得纳米级纤维的一种工艺方法。在纺丝过程中, 纺丝针头接正极, 接收端接负极, 前驱体纺丝液经纺丝针头喷出后, 在电场力作用下加速运动拉长, 固化后富集在接收端, 获得前驱体凝胶纤维。此方法是目前唯一的纳米级  $ZrO_2$  纤维制备方法, 可以用来制备机械性能优异的高比表面积纤维; 但前驱体纺丝液的粘度和推进速度、纺丝液的电导率、溶剂的挥发性、加速电压、环境温度和湿度、固化距离等因素对凝胶纤维质量影响很大, 只有合理调控这些参数, 才能获得性能良好的凝胶纤维。

表 10 几种聚锆前驱体纺丝体系  
Table 10 Several systems of polyorganozirconium precursors

No.	Precursor	Sol <sup>a</sup>	Spinnability <sup>b</sup> / cm	Fiber diameter / $\mu\text{m}$	Zr content <sup>c</sup> / wt%
1	PCZ	-	5	> 100	—
2	PPZ	-	0	0	—
3	PZO	+	10	> 100	50
4	PEZ	++	> 100	< 30	61
5	PEAZ	++	< 100	< 50	45
6	PAZ	++	< 100	< 30	48

(a) ++: Easy to form a sol; +: form a sol; -: not easy to form a sol.

(b) Precursor fibers were fabricated by glass rod drawing.

(c) Converting to the relative content of  $ZrO_2$ .

#### 5.4 前驱体法制备氧化锆纤维形成机理

山东大学晶体材料国家重点实验室对  $ZrO_2$  纤维已经进行了近 20 年的研究, 对几种前驱体纺丝液体体系进行了比较系统的分析比较, 包括聚氨基乙酸合锆 (Polycarboxyaceticacidzirconium, PCZ)、聚喹啉绕吟合锆 (Polyphenorphinzirconium, PPZ)、聚草酸氧锆 (Polyzirconoxane, PZO)、聚醋酸氧锆 (Ployacetatozirconium, PEZ)、聚乙酰乙酸乙酯合锆 (Ployethylacetoacetatozirconium, PEAZ)、聚乙酰丙酮合锆 (Polyactetylacetonezirconium, PAZ) 等体系。几种前驱体的性能比较列于表 10。其中可纺性较好的是聚乙酰丙酮合锆和聚醋酸氧锆体系。两者相比, 聚乙酰丙酮合锆纺丝液体体系具有更好的稳定性和可纺性。

综合分析, 这里选择聚乙酰丙酮合锆纺丝液体体系作为制备  $ZrO_2$  纤维的研究体系, 系统分析前驱体纤维转化为  $ZrO_2$  纤维的形成机理。



ZrO<sub>2</sub> 晶体纤维的形成过程包括前驱体聚合、配体解析、晶粒成核与结晶、晶粒取向等，每一环节都包含大量基础科学和技术问题。以下从配位化学和结晶学的角度对氧化锆晶体纤维的形成过程进行系统分析。

#### 5.4.1 前驱体的聚合

以聚乙酰丙酮合锆 (PAZ) 前驱体为例。

在原料 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 的晶体结构中，四个 Zr<sup>4+</sup> 构成一畸变的四边形，两个 Zr<sup>4+</sup> 之间通过 -OH 相连，每个 Zr<sup>4+</sup> 与四个 H<sub>2</sub>O 分子相连，形成了 [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> 聚合离子，如图 35 所示。图中实线表示 [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> 离子的化学键。Takahiro 等人<sup>[302]</sup>利用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 测定了氧氯化锆在甲醇中的 Zr-O 和 Zr-Zr 键键长和键角，结果表明氧氯化锆在甲醇溶液中也是以四聚体为单元的丛结构形式存在的。

在四聚体 [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> 中，每个 Zr 与两个 -OH 基和四个 H<sub>2</sub>O 相连，Zr 与 Zr 之间通过 -OH 基相连。乙酰丙酮与 Zr 发生配位反应时可以按照一维线型方向或者三维体型方向两种模型进行。若按一维线型模型进行可形成大分子线形聚合物，按三维体型模型进行则形成小分子低聚物，后者不具有可纺性。

图 36 是不同浓度的 PAZ 甲醇溶液在不同温度下粘度随着剪切速率的变化曲线。从图中可以看

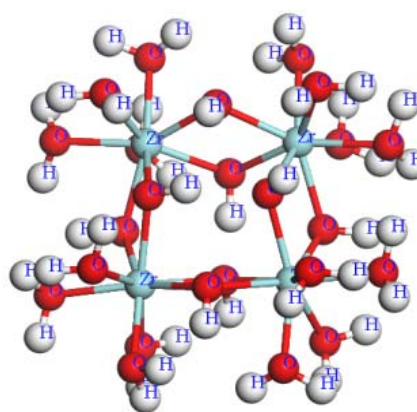


图 35 四聚体 [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> 结构  
Figure 35 Structure of tetramer [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup>

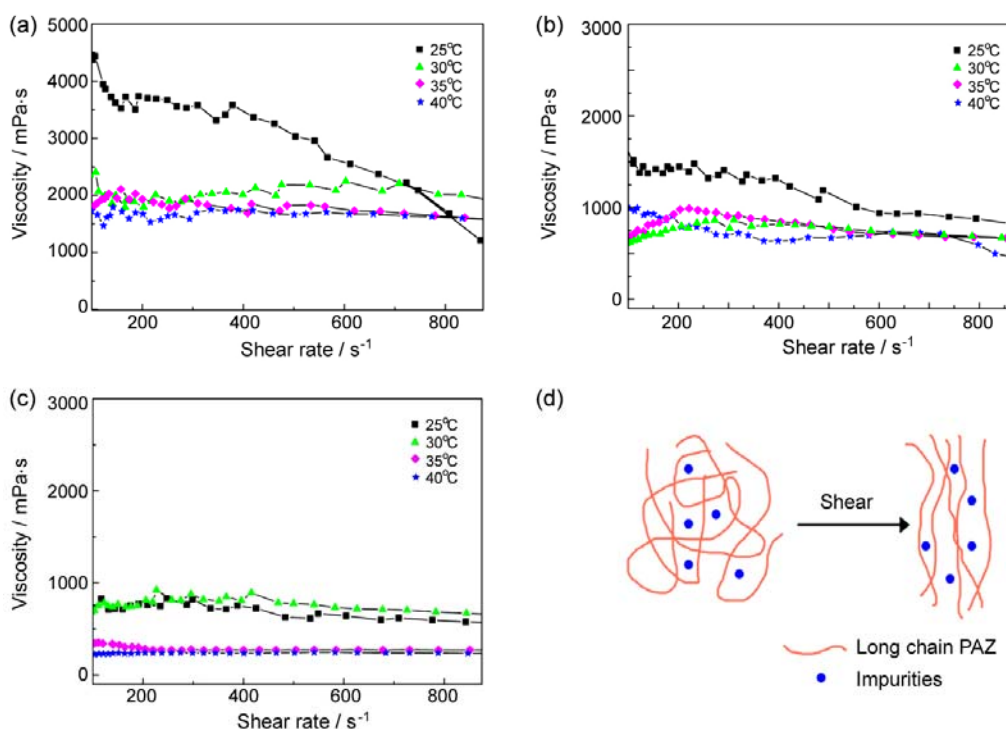


图 36 不同浓度 PAZ 甲醇溶液在不同温度下粘度随着剪切速率改变的变化曲线  
Figure 36 Rheology behavior of PAZ methanol solution at (a) 2.25 g/ml, (b) 2.37 g/ml, (c) 2.50 g/ml.  
(d) schematic of shear thinning of PAZ methanol solution

出: (1) 在同一浓度下, 温度较低时, PAZ 的甲醇溶液容易发生剪切变稀现象, 即粘度随着剪切速率增大而减小。温度升高, 粘度随剪切变化幅度变小, 甚至变成牛顿流体, 即粘度不随剪切速率变化而变化; (2) 在同一温度下, PAZ 浓度越高, 粘度越高, 越容易发生剪切变稀。

在解释流变现象之前, 首先要建立这样的模型: PAZ 中的二聚体和四聚体都含有未配位的羟基, 这些羟基显路易斯碱性,  $Zr^{4+}$  具有八配位的  $d^4sp^3$  杂化轨道, 从分子结构上来看,  $Zr^{4+}$  还有未配位的空轨道, 具有路易斯酸性。随着浓度的提高, 未配位的羟基容易靠近并进攻含有空轨道的  $Zr^{4+}$ , 形成一维方向的链状聚合结构。对不同浓度的 PAZ 甲醇溶液进行了动态光散射实验, 实验结果证实, PAZ 浓度越高, 胶粒尺寸越大。胶粒尺寸的增大正是由于聚合的发生。在这样的链状模型下, 可以对流变性质做如下解释: 温度较低时, 长链分子相互缠绕在一起, 受到剪切时发生解缠绕, 并定向运动, 导致运动阻力变小, 粘度降低。温度升高时, 分子运动加剧, 原本缠绕在一起的长链分子容易自发解缠绕, 稍加剪切便发生定向运动, 因此不容易发生剪切变稀现象。浓度越高, PAZ 长链越容易发生缠绕蜷曲, 导致剪切时运动阻力变大, 粘度升高。

在四聚体  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  中, 每个 Zr 与两个  $-OH$  和 4 个  $H_2O$  相连, Zr 与 Zr 之间通过  $-OH$  连接起来, 在三乙胺结合体系中的  $Cl^-$  情况下, 乙酰丙酮和侧位的两个配位  $H_2O$  发生取代反应, 造成与 Zr 相连的另外两个配位  $H_2O$  分离成与 Zr 紧密相连的  $-OH$  和活性较高的  $H^+$ , 其中两个四聚体中相邻的  $-OH$  发生缩水聚合反应, 将四聚体通过  $-OH$  连接起来, 形成了双链线性聚合分子结构。这一配位反应过程如图 37 所示。

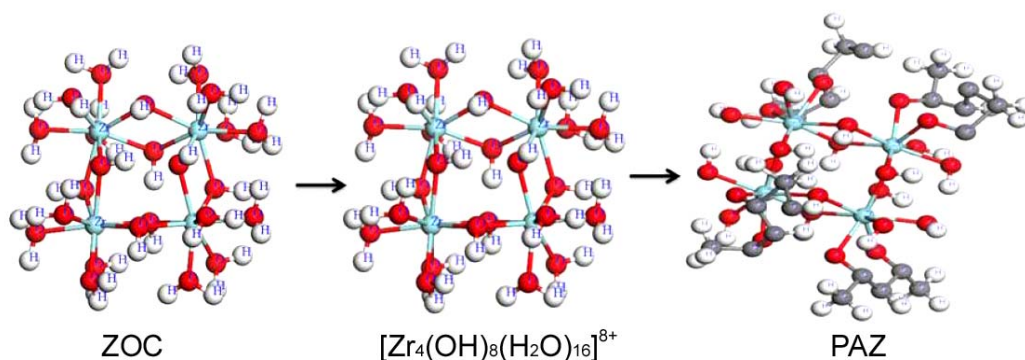


图 37 PAZ 配位聚合形成过程

Figure 37 Progresses of the coordination and polymerization of PAZ

#### 5.4.2 前驱体的解析

在获得前驱体纤维之后, 前驱体纤维的解析是获得  $ZrO_2$  纤维的关键步骤。

利用红外光谱、元素分析及热分析研究了前驱体纤维的解析方式和解析过程。将前驱体纤维在水蒸汽气氛中进行预处理, 于 1 h、3 h、4.5 h、6 h、7.5 h 等不同时间取样, 将样品烘干用于测试。图 38 是水蒸气气氛热处理不同时间后前驱体纤维的 TG-TDA 曲线。可以看出, 在  $30^\circ C \sim 1000^\circ C$  温度范围内主要有两个失重过程。一个是在  $200^\circ C$  之前有明显的失重并伴随有一较强的吸热峰, 这是由于预处理过程中的吸附物造成的。另一个是在  $450^\circ C \sim 550^\circ C$  之间的明显失重, 而且不同时间预处理之后失重的相对比例几乎是一样的, 该过程归属于  $Zr-OH$  脱水转化为  $ZrO_2$  [351-353]。在图 38 (b) 中,  $220^\circ C$  左右有一明显的放热峰, 随着预处理时间的增长逐渐消失。这可能是由于配体乙酰丙酮的解析首先发生在纤维的表面, 随着时间的增长由表面逐渐向内部延伸。

由此可见, 水蒸汽气氛预处理对于得到高性能  $ZrO_2$  纤维是非常重要的步骤 [300,301,354], 其作用主要有以下三个方面:

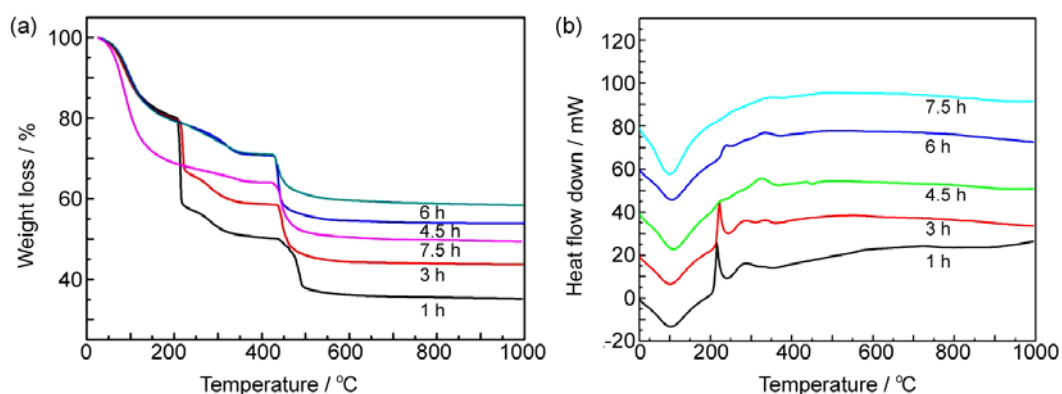


图 38 先驱体纤维在水蒸汽气氛中预处理不同时间后的 TG-DTA 曲线

Figure 38 TG-DTA curves of precursor fibers pretreated under water steam atmosphere for different time

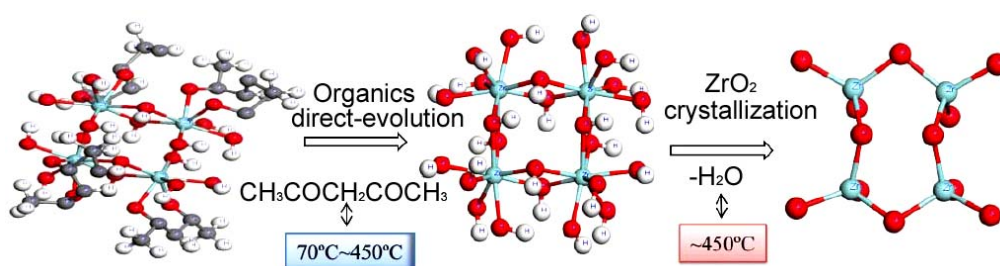
图 39  $ZrO_2$  纤维先驱体解析机理

Figure 39 Thermolysis process of zirconia precursor fibers

(1) 包裹在前驱体纤维中的甲醇等溶剂在预处理过程中挥发, 溶剂挥发后留下的气孔在预处理过程中将导致纤维自身的收缩, 致使气孔率减小, 有利于后面的烧结。

(2) 先驱体在特殊气氛中发生部分解析, 避免了在后续烧结过程中因配体氧化而产生大量的  $CO_2$  和  $H_2O$ , 减小纤维气孔和裂纹的产生, 有利于提高纤维强度。

(3) 便于将解析掉的乙酰丙酮集中收集, 进而转化为其他形式的副产品。如直接排放, 就会造成环境污染, 限制产业化的实施。

未处理之前, 先驱体纤维为浅白色。将先驱体纤维于水蒸汽条件下进行热处理, 在热处理过程中纤维一直保持为浅白色半透明状, 未发现有变黑过程, 表明先驱体纤维中的有机成分未被碳化, 烧结获得的  $ZrO_2$  纤维为白色半透明状, 强度高、柔韧性好、断裂碎片少, 保持良好的纤维状态。

图 39 为  $ZrO_2$  纤维先驱体解析机理示意图。

### 5.4.3 氧化锆纤维成核与结晶过程

先驱体纺丝液中加入一定比例的钇盐作稳定剂, 将加热至不同温度的纤维取样研成粉末, 采用 XRD 测试了不同温度下纤维的结晶性。图 40 为测试结果。

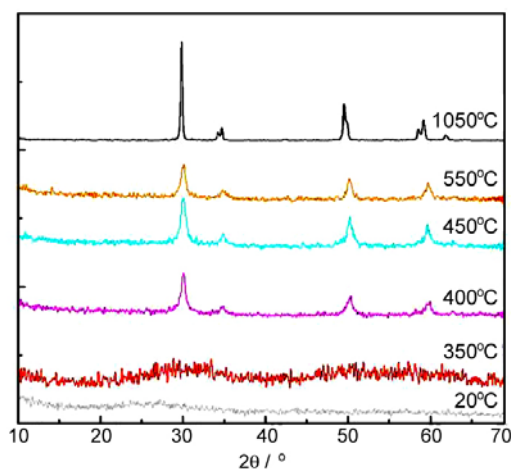


图 40 先驱体纤维在特殊条件下加热至不同温度时的 XRPD 图谱

Figure 40 XRPD patterns of precursor fibers sintered at different temperatures in special atmosphere

由图 40 可见, 在 350°C 开始出现非常微弱的结晶峰, 400°C 时 t-ZrO<sub>2</sub> 的结晶衍射峰变得明显。随着温度的升高, 主峰变得更加尖锐, 小峰逐渐明朗, 表明 ZrO<sub>2</sub> 晶粒在逐渐长大。在 1050°C 时, 可以明显观察到 t-ZrO<sub>2</sub> 的特征衍射峰。在整个热处理过程中并未观察到 m-ZrO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶相的出现, 表明 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以有效地稳定 t-ZrO<sub>2</sub>。

根据 Debye-Scherrer 方程可以近似计算出晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \tag{20}$$

其中,  $D$  为颗粒的平均粒径,  $K$  是 Scherrer 常数,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为 (hkl) 衍射峰的半高宽,  $\theta$  为 (hkl) 衍射峰的峰位。按 (101) 方向计算, 加热至 400°C、450°C、500°C 和 550°C 时, 纤维中 t-ZrO<sub>2</sub> 的平均晶粒大小分别为 3 nm、4 nm、6 nm 和 9 nm。组成纤维的晶粒非常细小, 使得纤维具有较大的比表面积, 因而烧结驱动力表面活化能较高, 有利于纤维的烧结。

图 41 给出了经不同温度水蒸汽处理后前驱体纤维表面的 SEM 照片。可以看出, 随着处理温度的升高, 组成纤维的颗粒大小和形貌有所不同, 纤维的表面非常光滑, 几乎观察不到气孔和裂纹的存在, 晶粒之间结合非常致密, 颗粒堆积紧密。

无定形态前驱体向结晶态 ZrO<sub>2</sub> 纤维转变的过程中, 不仅受到温度的影响, 处理气氛、气氛压力、时间、表面活性剂、稳定剂、升温制度等对结晶成核温度和晶粒大小、均匀性等都有着非常重要的影响。

#### 5.4.4 晶粒生长与排列取向分析

采用 1000°C 烧结的 ZrO<sub>2</sub> 纤维制备高温烧结样品并用于研究晶粒生长与排列取向机理。图 42 所示为连续纤维的 XRD 图谱及表面形貌 SEM 照片。可以看出, 纤维主要由四方相组成, 表面晶粒尺寸均匀, 大约 50 nm。

图 43 为不同温度烧结得到的 ZrO<sub>2</sub> 纤维 SEM 图。显然, 随着烧结温度的提高, 晶粒尺寸呈增大趋势。在 1500°C ~ 1700°C 范围内, ZrO<sub>2</sub> 纤维发生正常晶粒长大。经 1500°C 烧结, 晶粒分布不均匀, 在尺寸稍大一些的晶粒周围分布着很多小晶粒。随着烧结温度的升高, 晶粒尺寸的均匀性增加, 到

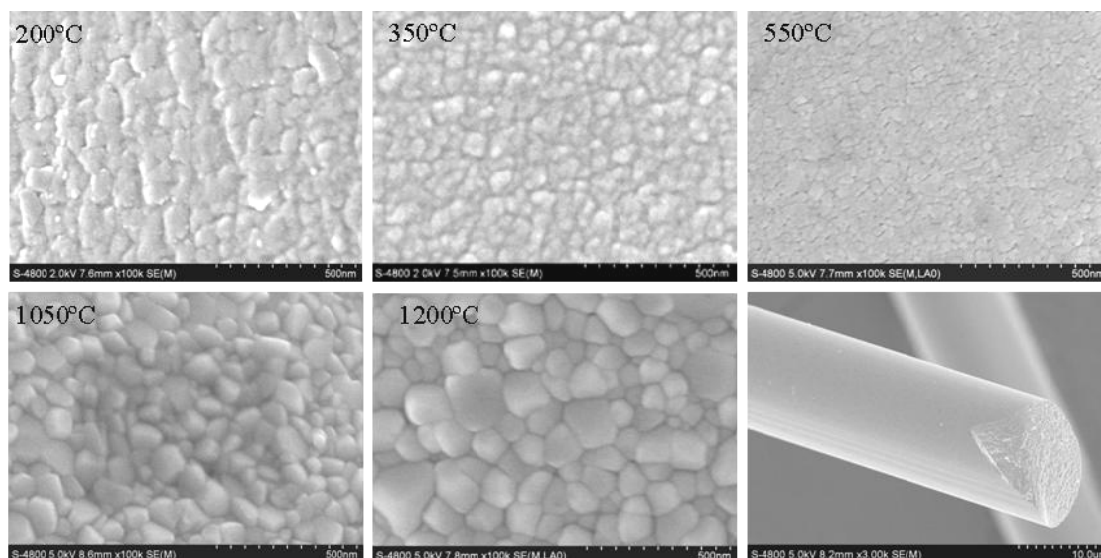


图 41 经不同温度水蒸汽处理后前驱体纤维表面的 SEM 照片  
Figure 41 SEM images of precursor fibers sintered at different temperatures in steam atmosphere

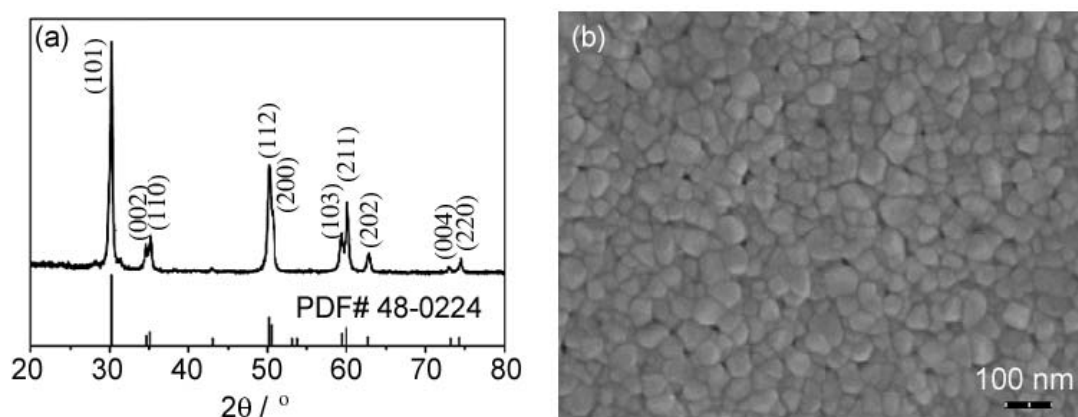


图 42 1000°C 烧结得到的连续纤维物相和形貌  
Figure 42 The phases and morphology of  $ZrO_2$  fibers sintered at 1000°C

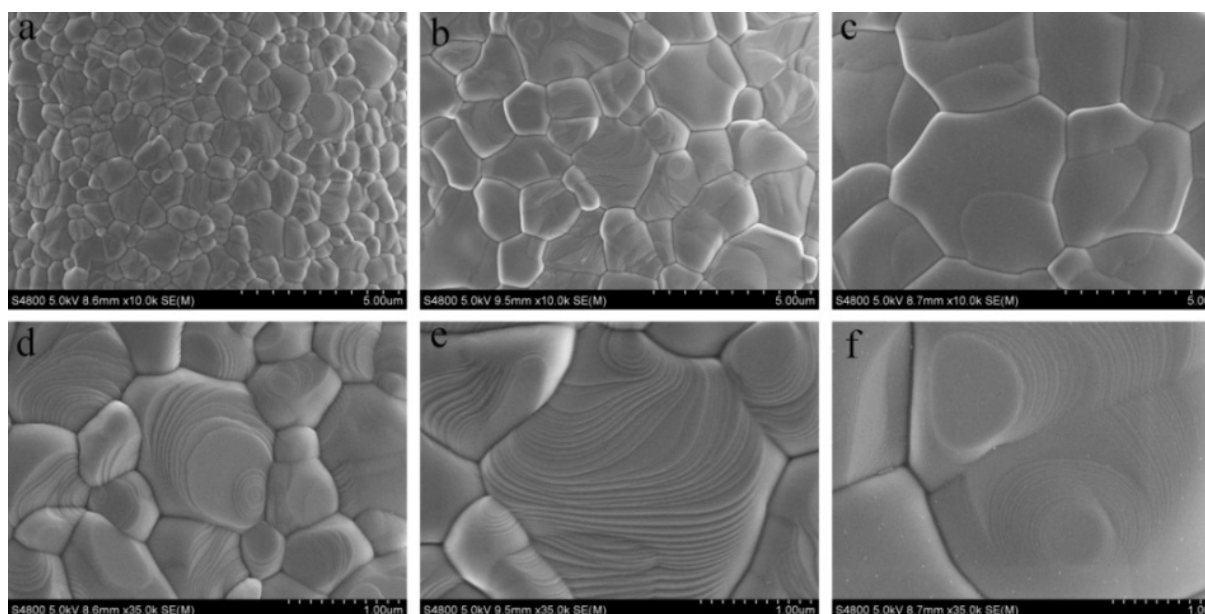


图 43 不同温度烧结的  $ZrO_2$  纤维 SEM 图  
Figure 43 SEM images of  $ZrO_2$  fibers sintered at different temperatures:  
(a,d) 1500°C; (b,e) 1600°C; (c,f) 1700°C

1700°C 时小晶粒几乎没有了，均是长大的晶粒。除此之外，随烧结温度的升高，纤维晶粒表面形态也发生了变化。1500°C 和 1600°C 烧结的纤维表面有大量的台阶，这些台阶开始于晶界处，向晶粒的另一侧延伸。依据之前的研究，晶粒表面的台阶有两种来源：螺型位错和晶界处的结点。由于台阶呈现圆形，因此可以推测其源于螺旋位错。注意到所观察到的最小台阶高度为 2.67 nm，所以生长基元不可能为原子，而是小的晶粒。此外，随着烧结温度升高至 1700°C，晶粒表面的台阶几乎全部消失，而出现了一些沟槽，如图 43 (c) 所示。只是在某些沟槽两侧仍存在台阶，这说明晶粒长大与台阶有密切关系。

由以上晶粒演变以及台阶变化过程可以推测生长机理如下：消失的晶粒表面台阶基元经晶界吸附到长大的晶粒表面；随着台阶的移动，晶界发生移动，晶粒长大，而在 1700°C 烧结样品表面的沟槽则是晶粒未长大之前的晶界。

随着烧结温度的进一步升高，晶粒开始发生异常长大，出现竹节结构。如图 44 所示，1800°C

烧结的样品中, 异常晶粒与基质晶粒共存; 而当烧结温度增加至 2000°C 时, 只有异常长大的晶粒, 纤维呈现竹节结构, 而其截面则呈现层状结构, 如图 44 (c) 所示。图 44 (d) 为 2000°C 烧结样品的 TEM 图, 可以看出晶格取向在很大的范围内保持一致。

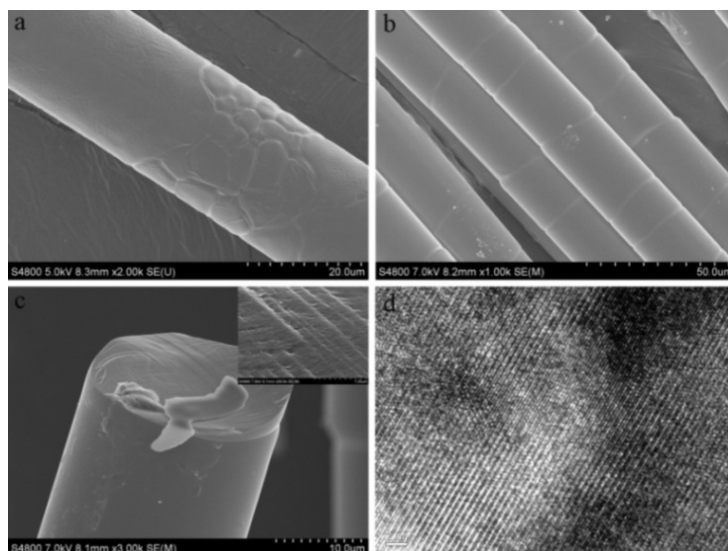


图 44 烧结至不同温度纤维的 SEM 图以及 TEM 图: (a)1800°C; (b,c,d) 2000°C  
Figure 44 SEM and TEM images of  $ZrO_2$  fibers sintered at different temperatures: (a) 1800°C; (b,c,d) 2000°C

### 5.5 氧化锆纤维制品及性能

美国的 Zircar Zirconia 公司是  $ZrO_2$  短纤维及其制品的生产商, 该公司采用浸渍法生产的 Zircar 牌号  $ZrO_2$  短纤维及其制品全球知名。Zircar 纤维的直径大都小于 10  $\mu m$ , 但较短, 纤维表面非常粗糙。Zircar Zirconia 公司的主要产品形式有纤维棉、布、毡、毯、板、筒及异型件等, 除用于空间技术等高技术领域外, 还广泛用于机械、电子、冶金、化工等领域, 但限制对中国的技术和产品出口。

从上世纪 70 年代末开始, 国内山东工业陶瓷研究设计院也采用浸渍法进行了多年关于  $ZrO_2$  纤维/布的实验室制备研究, 但是所获得的  $ZrO_2$  纤维强度较低, 仅为 250 MPa ~ 420 MPa<sup>[291-293,295]</sup>, 难以满足国内客户需求。高性能  $ZrO_2$  纤维及其制品在国内仍非常短缺, 导致与之相应的诸多领域难以开展。

以前,  $ZrO_2$  纤维毡是用有机短纤维经针刺制成有机纤维毡为前驱体, 浸渍锆盐溶液, 经热处理而得到, 具有原有机纤维毡的形貌。在获得了高强度  $ZrO_2$  纤维的基础上, 目前已经可以直接对  $ZrO_2$  纤维进行深加工, 采用针刺的方法制成纤维毡。 $ZrO_2$  纤维毡可用于晶体生长炉的隔热, 在晶体生长炉的使用温度高达 1900°C, 仍保持纤维毡形态, 起到了良好的隔热作用<sup>[291]</sup>。

$ZrO_2$  纤维布是用特种有机纤维经设计编织成具有特殊结构的有机纤维布作前驱体, 浸渍稳定化的锆盐溶液, 然后在特定的气氛和热处理工艺条件下煅烧而成。它具有普通布的外观特点, 平整、柔软, 具有一定的强度, 主要用于高能 Ni-H<sub>2</sub> 电池隔膜以及高温电解槽的隔膜, 此外还是理想的烧结电子陶瓷。 $ZrO_2$  纤维布膜是目前世界上最先进的航天用电池隔膜, 它具有良好的耐碱、耐热和抗氧化性能, 而且透气性好、吸碱率高、面电阻小的特点<sup>[292,295]</sup>。

刚性  $ZrO_2$  纤维制品是用  $ZrO_2$  纤维为原料, 经短切并加入低、高温粘结剂制成水性悬浮液, 最后经吸滤压制成型再烧制而成。制品有纤维板、砖、罩、筒、异型件等, 纤维异型件可直接模具成型, 也可经后加工制作而成。制备刚性  $ZrO_2$  纤维制品的关键环节是  $ZrO_2$  纤维悬浮液的制备和成型模具的设计。为了使成型后的制品有一定的强度, 能够自支撑, 需加入低温粘合剂。粘合剂要选择

水溶性的 (如聚乙烯醇、甲基纤维素等), 加入量视粘结情况而定。高温强度靠加入高温粘结剂提供, 可选择的有硅溶胶、铝溶胶、锆酸盐等, 加入量视要求而定。因工艺需要, 在悬浮液中还应加入分散剂以利成型操作。

### 5.6 氧化锆纤维高温应用前景

ZrO<sub>2</sub> 纤维制品的高温应用主要有两个方面: 一是民用先进材料领域, 二是航空航天和军事装备工业。

在民用先进材料领域, ZrO<sub>2</sub> 纤维及其制品广泛应用于各种高温工业窑炉 (1600°C 以上) 的耐火隔热炉衬。目前 1600°C 以上窑炉的耐火保温材料主要采用氧化锆空心球砖, 但空心球砖导热系数大、

#### 补充材料 B:

#### 氧化锆/氧化铝陶瓷纤维

中国科学院化学研究所聚合物前驱体合成技术为基础, 设计制备了 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷前驱体, 并成功制备出高性能 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷纤维。基本工艺流程为: 将 ZrO<sub>2</sub> 前驱体和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体经溶液共混及高温共聚得到 Zr、Al 元素分布均匀的复相陶瓷前驱体, 通过预聚工艺调整获得可纺性能良好的可纺型锆铝复相前驱体; 而后将纤维原丝经潮湿气氛不熔化处理、空气气氛无机化和裂解陶瓷化转化成无机陶瓷纤维。

对不同温度热处理后不熔化纤维产物进行的 XRD 分析发现: 800°C 热处理所得产物基本呈无定型态; 1000°C 热处理后开始有 c-ZrO<sub>2</sub> 结晶峰出现; 温度继续升高至 1200°C, c-ZrO<sub>2</sub> 结晶峰逐渐增强, 并开始出现 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶峰; 至 1400°C, c-ZrO<sub>2</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结晶峰皆有所增强, 说明两种晶型的晶粒尺寸开始长大。至 1500°C 和 1600°C, 两种晶粒的尺寸皆有所增大。

不熔化纤维产物经 1200°C 裂解后获得直径为 12 μm 的白色 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷纤维。采用 SEM-EDX 对纤维的 Zr、Al 元素分布均匀性进行表征, 结果表明在 500 nm 范围内, 两种元素均匀分布。正是由于微观均匀分布, ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相才能相互抑制结晶, 纤维高温力学强度得以保持。

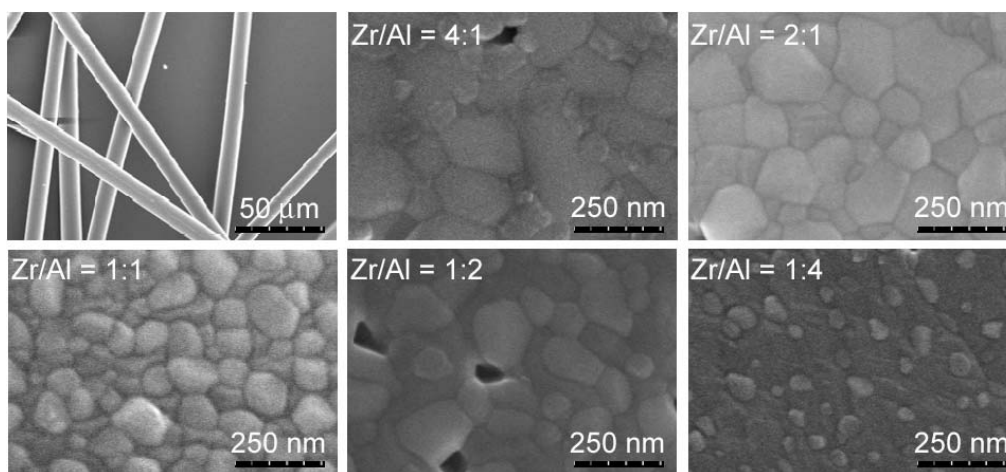


图 B1 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷纤维经 1300°C、1 h 空气处理后表面 SEM 照片

Figure B1 SEM micrographs of the surface of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers heat-treated at 1300°C for 1 h

将复相陶瓷纤维进一步在 1300°C 空气气氛中处理 1 h 后, 不同锆铝比的复相纤维表现出不同性能, 其中 Zr/Al = 1:1 的样品纤维高温强度最高。纤维表面 SEM 照片 (图 B1) 表明各锆铝比情况下, ZrO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都起到了相互抑制结晶的作用。其中 Zr/Al = 1:1 的样品经过 1300°C / 1h 处理后, 纤维表面颗粒尺寸最小 (< 500 nm), 这应该是其具有相对较高高温强度的主要原因之一。

热容高、保温效果差, 而采用  $ZrO_2$  纤维制品可以实现减小窑炉自重和节能的双重效果, 其市场总需求量将超过 2000 吨。按照每公斤 1000 元的保守售价估算, 市场容量可达 20 亿人民币。

在半导体照明行业,  $ZrO_2$  纤维作为一种性能优良的保温材料有着广泛的应用。作为蓝宝石单晶炉的保温材料, 可以克服目前 Mo 金属屏导热系数高、使用寿命短、能耗大的缺点, 能提高蓝宝石晶体的优良率, 降低成本; 作为碳化硅单晶炉保温材料, 可克服目前石墨保温材料易氧化、使用寿命短和 B 等杂质含量高的缺点。目前该行业的年需求量在 300 吨左右。

在航空航天和军事装备工业方面,  $ZrO_2$  纤维优异的耐高温性能是火箭和航天器理想的柔性隔热材料; 以  $ZrO_2$  纤维为基体的隔膜是空间卫星用镍氢电池的核心部件, 已在欧美的空间卫星上普遍使用;  $ZrO_2$  纤维增韧的陶瓷装甲可以提高坦克、直升机等军事装备的抗打击能力, 提高其战斗力。

## 6 结束语

从上面的介绍可以看出陶瓷纤维的应用市场很大, 涉及众多领域, 具有很大的潜在发展空间, 同时也可以看到有关陶瓷纤维的研发并不是很顺利。

相对而言, 国内 SiC 纤维的研发及产业化稍微好一点, 已经建立了两条二代 SiC 纤维的年产 10 吨级生产线, 三代 SiC 纤维的研究也取得了一定的突破, 可以说是处于与国际水平并驾齐驱的阶段。BN 纤维的研发取得了很大的成果, 应用的需求也非常迫切, 相关产业化的进程需要进一步在研发经费和研究人员队伍两方面加大投入力度。 $Al_2O_3$  纤维非常有用, 市场容量很大, 但国内的研究单位不是太多, 虽然有些局部的突破, 但整体技术较国际水平还有差距。 $ZrO_2$  纤维的研发相比而言比较新颖, 应用的需求也很明确, 值得大力支持。

陶瓷纤维的研究是一件特别困难的事情, 很多问题不是出在科学上, 而是出在技术上。原理上都清楚的东西, 如何做出来以及如何保证高性能是一个共性的问题。此外, 装备的研发也是一个大问题, 需要国内的研究单位开展大联合、大交叉, 共同攻关。

我们相信, 陶瓷纤维的研究及产业化大有可为!

## 致 谢

为撰写本文, 《现代技术陶瓷》编辑部于 2017 年 9 月 15 日至 16 日在哈尔滨工业大学复合材料研究所组织召开了一次“陶瓷纤维防研讨会”, 包括本文大多数作者在内的 30 余位专家、学者出席了会议并献计献策, 为本文的撰写建立了一个基本框架。在此谨向全体与会专家表示衷心感谢。同时也感谢哈尔滨工业大学复合材料研究所张幸红教授及其课题组在组织“陶瓷纤维防研讨会”期间所做的出色工作。

感谢山东工业陶瓷研究设计院在本文的撰写过程中所提供的支持与帮助。

航天材料及工艺研究所周延春教授、清华大学龚江宏博士、山东工业陶瓷研究设计院李茹女士、山东工业陶瓷研究设计院齐学礼先生、中国科学院过程工程研究所戈敏博士、山东大学研究生孟强等人为本的撰写提供了部分参考资料或参与了本文部分章节的编写工作。在此一并致谢。

## 参考文献

- [1] LAWN BR. Fracture of Brittle Solids [M]. The Second Edition. London: Cambridge University Press, 1993.
- [2] AVESTON J, COOPER GA, KELLY A. The properties of fibre composites [C] // National Physical



- Laboratory Conference Proceedings. UK, Guildford: IPC Science and Technology Press, 1971: 63–74.
- [3] 赵大方, 王海哲, 李效东. 先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究进展[J]. 无机材料学报, 2009, 24 (6) : 1097–1104.
- [4] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. Chemistry Letters, 1975, 4 (9): 931–934.
- [5] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41 (3): 823–839.
- [6] ISHIKAWA T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature [J]. Composites Science and Technology, 1994, 51 (2): 135–144.
- [7] YAMAMURA T, ISHIKAWA T, SHIBUYA M, et al. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23 (7): 2589–2594.
- [8] MAH T, HECHT NL, MCCULLUM DE, et al. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon®) [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 1191–1201.
- [9] KUMAGAWA K, YAMAOKA H, SHIBUYA M, et al. Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno fiber [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1998, 19 (3): 65–72.
- [10] YAMAOKA H, ISHIKAWA T, KUMAGAWA K. Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 1333–1339.
- [11] TAKEDA M, SAKAMOTO J, IMAI Y, et al. Thermal stability of the low oxygen content silicon carbide fiber, Hi-Nicalon™ [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59 (6): 813–819.
- [12] SEGUCHI T. New trend of radiation application to polymer modification irradiation in oxygen free atmosphere and at elevated temperature [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57 (3–6): 367–371.
- [13] ICHIKAWA H. Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S [J]. Annales de Chimie Science des Matiaux, 2000, 25 (7): 523–528.
- [14] ISHIKAWA T, KOKTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C [J]. Nature, 1998, 391: 773–775.
- [15] MORISHITAW K, OCHIAI S, OKUDA H, et al. Fracture toughness of a crystalline silicon carbide fiber (Tyranno-SA3) [J]. Journal of American Ceramic Society, 2006, 89 (8): 2571–2576.
- [16] YUN HM, DICARLO JA. Comparison of the tensile creep and rupture strength properties off stoichiometric SiC fibers [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1999, 20 (4): 259–270.
- [17] TAKEDA M, URANO A, SAKAMOTO J, et al. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane [J]. Journal of American Ceramic Society, 2000, 83 (5): 1171–1176.
- [18] SHA JJ, HINOKI T, KOHYAMA A. Microstructural characterization and fracture properties of SiC-based fibers annealed at elevated temperatures [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 5046–5056.
- [19] LIPOWITZ J, RABE JA, ZANK GA. Polycrystalline SiC fibers from organosilicon polymers [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1991, 12 (9–10): 1819–1831.
- [20] LIPOWITZ J, BARMARD T, BUJALSKI D, et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers [J]. Composites Science and Technology, 1994, 51 (2): 167–171.
- [21] 胡海峰, 张玉娣, 邹世钦, 等. SiC/SiC 复合材料及其在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2010, (10): 90–91.
- [22] KIM DP, COFE CG, ECONOMY J. Fabrication and properties of ceramic composites with a boron nitride matrix [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78 (6): 1546–1552.
- [23] NAKAMURA T, OKA T, IMANARI K, et al. Development of CMC turbine parts for aero engines [J]. IHI Engineering Review, 2014, 47 (1): 29–32.
- [24] NOZAWA T, HINOKI T, HASEGAWA A, et al. Recent advances and issues in development of silicon carbide composites for fusion application [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386–388: 622–627.
- [25] RAFFRAY AR, JONES R, AIELLO G, et al. Design and materials issues for high performance SiC<sub>f</sub>/SiC-based fusion power cores [J]. Fusion Engineering & Design, 2001, 55: 55–95.

- [26] GIANCARLI LM, GOLFIER H, NISHIO S, et al. Progress in blanket designs using SiC<sub>f</sub>/SiC composites [J]. *Fusion Engineering & Design*, 2002, 61–62: 307–318.
- [27] IHLLI T, BASU TK, GINCARLI LM, et al. Review of blanket designs for advanced fusion reactors [J]. *Fusion Engineering & Design*, 2008, 83: 912–919.
- [28] NORAJITRA P, BUHLER L, FISCHER U, et al. The EU advanced lead lithium blanket concept using SiC<sub>f</sub>/SiC flow channel inserts as electrical and thermal insulators [J]. *Fusion Engineering & Design*, 2001, 58–59: 629–634.
- [29] TILLACK MS, WANG XR, PULSIFER J, et al. Fusion power core engineering for the ARIES-ST power plant [J]. *Fusion Engineering & Design*, 2003, 65: 215–261.
- [30] WONG CPC, CHERNOV V, KIMURA A, et al. ITER-test blanket module functional materials [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367–370: 1287–1292.
- [31] KATOH Y, SNEAD LL, ILENAGER CH, et al. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367–370: 659–671.
- [32] PEREZ-BERGQUIST AG, NOZAWA T, SHIH C, et al. High dose neutron irradiation of Hi-Nicalon type S silicon carbide composites: I, microstructural evaluations [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 462: 443–449.
- [33] KATOH Y, NOZAWA T, SHIH C, et al. High-dose neutron irradiation of Hi-Nicalon type S silicon carbide composites: II, mechanical and physical properties [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 462: 450–457.
- [34] 童林剑. 聚碳硅烷纤维在含氧气氛下电子束辐射交联和热氧化交联的研究[D]. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2009.
- [35] SU ZM, ZHANG LT, LI YC, et al. Rapid preparation of SiC fibers using a curing route of electron irradiation in a low oxygen concentration atmosphere [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98 (7): 2014–2017.
- [36] 张国建, 吴义伯, 刘春佳, 等. 控制热解气氛制备近化学计量 SiC 纤维的研究[J]. *厦门大学学报*, 2006, 45 (5): 683–687.
- [37] YU YX, TANG XY, LI XD. Characterization and microstructural evolution of SiC(OAl) fiber to SiC(Al) fiber derived from aluminum-containing polycarbosilane [J]. *Composites*, 2008, 39 (7): 1101–1105.
- [38] 马小民, 冯春祥, 田秀梅, 等. 国产连续碳化硅纤维的进展及应用[J]. *高科技纤维与应用*, 2013, 38 (5): 47–50.
- [39] TANG X, ZHANG L, TU H, et al. Decarbonization mechanisms of polycarbosilane during pyrolysis in hydrogen for preparation of silicon carbide fibers [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 5749–5755.
- [40] 许云书, 傅依备, 黄瑞良, 等.  $\gamma$  射线辐照聚碳硅烷先驱丝热解合成 SiC 陶瓷纤维[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, 22: 3–8
- [41] 楚增勇, 宋永才, 冯春祥, 等. 电子束辐射交联制备低氧含量 SiC 纤维的研究[J]. *复合材料学报*, 2002, 19: 22–27
- [42] 曹适意, 王军, 王浩, 等. 自由碳脱除对 SiC 纤维微观结构和性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31: 529–534.
- [43] GOU YZ, WANG H, JIAN K, et al. Preparation and characterization of SiC fibers with diverse electrical resistivity through pyrolysis under reactive atmospheres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 517–522.
- [44] KRSTIC Z, KRSTIC VD. Silicon nitride: the engineering material of the future [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47 (2): 535–552.
- [45] 陈力, 冯坚. 氮化硅陶瓷材料的研究现状及其应用[J]. *硬质合金*, 2002, 19 (4): 226–229.
- [46] KANDI KK, THALLAPALLI N, CHILAKALAPALLI SPR. Development of silicon nitride-based ceramic radomes: a review [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12 (5): 909–920.
- [47] HSIEH Y, MIZUHARA H, SMITH PW. Pressureless sintered silicon nitride as a promising candidate for radome materials [R]. Presented at 17th Symposium on Electromagnetic Windows. USA, Atlanta, 1984.

- [48] ZOU C, ZHANG C, LI B, et al. Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering [J]. *Materials & Design*, 2013, 44: 114-118.
- [49] ARAI M, FUNAYAMA O, NISHII H, et al. High-purity silicon nitride fibers; 美国, US4818611 [P]. 1989-04-04.
- [50] 宋永才, 冯春祥, 薛金根. 氮化硅纤维研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2002, 27 (2): 6-11.
- [51] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望[J]. *宇航材料工艺*, 2011, 41 (6): 4-9.
- [52] OHNABE H, MASAKI S, ONOZUKA M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components [J]. *Composites A*, 1999, 30 (4): 489-496.
- [53] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32 (2): 274-279.
- [54] LI B, ZHANG CR, CAO F, et al. Effects of curing atmosphere pressure on properties of silica fibre reinforced silicon-boron nitride matrix composites derived from precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Materials & Processing Report*, 2013, 22 (2): 81-84.
- [55] 胡暄, 纪小宇, 邵长伟, 等. 连续氮化硅陶瓷纤维的组成结构与性能研究[J]. *功能材料*, 2016, 47 (s1): 123-126.
- [56] VERBEEK W. Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride; 美国, US3853567 [P]. 1974-12-10.
- [57] CANNADY JP. Silicon nitride-containing ceramic material prepared by pyrolysis of hydrosilazane polymers from  $(R_3Si)_2NH$  and  $HSiCl_3$ ; 美国, US4543344 [P]. 1985-09-24.
- [58] ATWELL WH. Polymeric routes to silicon carbide and silicon nitride fibers [J]. *Advances in Chemistry*, 1989, 224: 593-606.
- [59] LIPOWITZ J. Structure and properties of ceramic fibers prepared from organosilicon polymers [J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers*, 1991, 1 (3): 277-297.
- [60] MOCAER D, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: I, the organic-inorganic transition [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 2615-2631.
- [61] MOCAER D, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Si-C-N Ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: II, effect of oxygen curing on properties of ex-PCSZ monofilaments [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 2632-2638.
- [62] MOCAER D, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Si-C-N Ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: III, effect of pyrolysis conditions on the nature and properties of oxygen-cured derived monofilaments [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 2639-2653.
- [63] MOCAER D, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Si-C-N Ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: IV, oxygen-free model monofilaments [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 3049-3058.
- [64] MOCAER D, CHOLLON G, PAILLER R, et al. Si-C-N Ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: IV, oxidation-kinetics of model filaments [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 3059-3068.
- [65] ARAI M, NISHII H, FUNAYAMA O, et al. High-purity silicon nitride fibers and process for producing same; 欧洲, EP0227283 [P], 1991-01-23.
- [66] OKAMURA K, SATO M, HASEGAWA Y. Silicon nitride fibers and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation of polycarbosilane [J]. *Ceramics International*, 1987, 13 (1): 55-61.
- [67] KAMIMURA S, SEGUCHI T, OKAMURA K. Development of silicon nitride fiber from Si-containing polymer by radiation curing and its application [J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 1999, 54 (6): 575-581.
- [68] BRENNAN JJ. Interfaces in BN coated fiber reinforced glass-ceramic matrix composites [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31 (8): 959-964.
- [69] BANSAL NP, DICKERSON RM. Tensile strength and microstructural characterization of HPZ ceramic

- fibers [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1997, 222 (20): 149–157.
- [70] GILKES KWR. Atomic structure of amorphous silicon nitride fibers [J]. *Aiche Journal*, 2010, 43 (S11): 2870–2873.
- [71] MATSUO H, FUNAYAMA O, KATO T, et al. Crystallization behavior of high purity amorphous silicon nitride fiber [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1994, 102: 409–413.
- [72] OGBUJI LUJT, OPILA EJ. A comparison of the oxidation kinetics of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142: 925–930.
- [73] 陈磊, 黄永攀, 李道火. 纳米氮化硅陶瓷的氧化动力学研究[J]. *佛山陶瓷*, 2005, 15 (7): 9–13.
- [74] DU H. Oxidation studies of crystalline CVD silicon nitride [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136 (5): 1527–1536.
- [75] OGBUJI LUJT, SMIALEK JL. Evidence from transmission electron microscopy for an oxynitride layer in oxidized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138 (10): L51–L53.
- [76] OGBUJI LUJT. Role of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75 (11): 2995–3000.
- [77] LUTHRA KL. A mixed interface reaction diffusion control model for oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138 (10): 3001–3007.
- [78] FOX DS. Oxidation behavior of chemically-vapor-deposited silicon carbide and silicon nitride from 1200°C to 1600°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 81 (4): 945–950.
- [79] CHOLLON G, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon). *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 327–347.
- [80] DU H, TRESSLER RE, SPEAR KE. Thermodynamics of the Si-N-O system and kinetic modeling of oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136 (11): 3210–3215.
- [81] CHOI DJ, FISCHBACH DB, SCOTT WD. Oxidation of chemically-vapor-deposited silicon nitride and single-crystal silicon [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72 (7): 1118–1123.
- [82] 李永财. 聚碳硅烷转化制备连续氮化硅的高温氧化行为[D]. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2017.
- [83] 贾成厂, 郭宏. 复合材料教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [84] 潘鸿章. 化学与服饰[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 2011.
- [85] 黄丽. 聚合物复合材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012.
- [86] KUSARI U, BAO Z, CAI Y, et al. Formation of nanostructured, nanocrystalline boron nitride microparticles with diatom-derived 3-D shapes [J]. *Chemical communications*, 2007, 11: 1177–1179.
- [87] LEI YP, WANG YD, SONG YC. Atmosphere influence in the pyrolysis of poly[(alkylamino)borazine] for the production of BN fibers [J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (6): 6847–6851.
- [88] HOU XM, YU ZY, LI Y, et al. Preparation and properties of hexagonal boron nitride fibers used as high temperature membrane filter [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 49: 39–43.
- [89] LI WH, WANG J, XIE ZF, et al. Preparation of boron nitride ceramic fibers by pyrolysis of silicon-containing polyborazine [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70 (1): 99–102.
- [90] DENG C, SONG YC, WANG YD, et al. Preparation and characterization of polymeric precursor for boron nitride fibers [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31 (3): 623–628.
- [91] DENG C, SONG YC, WANG YD, et al. Synthesis of polymeric precursor for boron nitride through substitution reaction of methylamine/dimethylamine [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68 (12): 1217–1222.
- [92] LI WH, WANG J, XIE ZF, et al. Synthesis and characterization of silicon-containing polyborazine to boron nitride ceramic fiber [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69 (16): 1936–1940.
- [93] 王开宇. 两种 BN 纤维的结构表征及 BN<sub>r</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的 PAS 制备与性能[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2013.
- [94] ECONOMY J, ANDERSON RV. A new route to boron nitride [J]. *Inorganic Chemistry*, 1966, 5 (6): 989–992.
- [95] ECONOMY J, ANDERSON RV. Properties and uses of boron nitride fibers [J]. *Textile Research Journal*, 1966, 36 (11): 994–1003.
- [96] ECONOMY J, ANDERSON RV. Boron nitride fibers manufacture; 美国 US 3620780 [P]. 1971–11–16.

- [97] ECONOMY J, LIN R. Boron nitride fibers [J]. Boron and Refractory Borides, 1977, 552–564.
- [98] LINDEMANIS AE. Boron nitride fiber synthesis from boric oxide precursors [J]. Materials Science Research, 1984, 17: 111–121.
- [99] WANG Z. Boron nitride fibers: preparation, properties and applications [D]. Canada, Toronto: the University of Toronto, Master Thesis, 1992.
- [100] ECONOMY J. High performance fibers: final report [R]. AD-A274693/1/XAB. USA, New York: Carborundum Co., 1994.
- [101] 张铭霞, 程之强, 任卫, 等. 先驱体法制备氮化硼纤维的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2004, (1): 21–25.
- [102] 唐杰, 张铭霞, 杨辉, 等. 氮化硼纤维表面涂层的研究现状[J]. 现代技术陶瓷, 2008, (1): 27–30.
- [103] LI R, LI CS, TANG J, et al. Microstructure and chemical composition of boron nitride fibers [J]. Key Engineering Materials, 2013, 591: 16–19.
- [104] 徐鸿照, 王重海, 张铭霞, 等. BN纤维织物增强陶瓷透波材料的制备及其力学性能初探[J]. 现代技术陶瓷, 2008, (2): 10–12.
- [105] STOCK A, MASSENEZ C. Boron hydrides [J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1912, 45: 3539–3568.
- [106] STOCK A, WIBERG E, MARTINI H. Über die Borwasserstoff-Darstellung [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1930, 188 (1): 32–36.
- [107] SCHLESINGER HI, BURG AB. Hydrides of boron: I, a new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromo-diborane and the stabler pentaborane,  $B_5H_9$  [J]. Journal of the American Chemical Society, 1931, 53 (12): 4321–4332.
- [108] SCHLESINGER HI, BROWN HC, GILEREATH JR, et al. Reaction of the boron halides with the alkali metal hydrides and with their addition compounds; a new synthesis of diborane [J]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75 (1): 195–199.
- [109] STOCK A, POHLAND E. Borwasserstoffe, IX:  $B_3N_3H_6$  [J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1926, 59 (9): 2215–2223.
- [110] BROWN CA, LAUBENGAYER AW. B-Trichloroborazine [J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77 (14): 3699–3670.
- [111] SSSCAEFFER R, STEINDLER M, HOHNSTEDT L, et al. Preparation of borazine by the reduction trichloroborazine [J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, 76 (12): 3303–3306.
- [112] HOHNSTEDT LF, HAWORTH DT. Preparation of N-trisubstituted borazines by reduction of B-trichloroborazines [J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82 (1): 89–92.
- [113] WIDEMAN T, SNEDDON LG. Convenient procedures for the laboratory preparation of borazine [J]. Inorganic Chemistry, 1995, 34: 1002–1003.
- [114] WIBERG E, BOLZ A. Inorganic Benzene  $B_3N_3H_6$  [J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1940, 73: 209–232.
- [115] WIBERG E, HERTWIG K. Inorganic benzene  $B_3N_3H_6$ : II, preparation and characteristics of hexamethyl-borazine [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1947, 255: 141–184.
- [116] AUBREY DW, LAPPERT MF, MAJUNDAR MK. Triaminoboranes [J]. Journal of the American Chemical Society, 1962, 84: 4088–4094.
- [117] DORNOW A, GEHRT HH. A simple preparation of trisaminoboranes from boron trifluoride and amine [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1958, 294: 81–91.
- [118] KRAUS CA, BROWN EH. Studies relating to boron: II, action of lithium on ethylamino boron trifluoride [J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52: 4414–4418.
- [119] EENLISH WD, MCCLOSKEY AL, STEINBERG H. Transamination of boron-nitrogen compounds [J]. Journal of the American Chemical Society, 1961, 83 (9): 2122–2124.
- [120] FAZEN PJ, BECK JS, LYNCH AT, et al. Thermally induced borazine dehydropolymerization reactions synthesis and ceramic conversion reactions of a new high-yield polymeric precursor to boron nitride [J]. Chemistry of Materials, 1990, 2 (2): 96–97.

- [121] FAZEN PJ, REMSEN EE, CARROL PJ, et al. Synthesis, properties and ceramic conversion reactions of polyborazylene: a high yield polymeric precursor to boron nitride [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7 (10): 1942–1956.
- [122] LYNCH AT, SNEDDON LG. Transition-metal-promoted reactions of boron hydrides: 10, rhodium-catalyzed syntheses of B-alkenylborazines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109: 5867–5868.
- [123] LYNCH AT, SNEDDON LG. Transition-metal-promoted reactions of boron hydrides: 12, syntheses, polymerizations, and ceramic conversion reactions of B-alkenylborazines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111: 6201–6209.
- [124] LYNCH AT, SNEDDON LG. Transition-metal-promoted reactions of boron hydrides: 14, a new synthetic route to B-substituted mono-, di-, and trialkylborazines, B-vinyl-B, B-dialkylborazines, and B-alkylpolyborazylenes via rhodium-catalyzed borazine/olefin hydroboration reactions [J]. *Organometallics*, 1994, 13: 2867–2877.
- [125] SU K, REMSEN EE, THOMPSON HM, et al. Syntheses and properties of poly(B-vinylborazine) and poly(styrene-co-B-vinylborazine) copolymers [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 3760–3766.
- [126] WIDEMAN T, REMSEN EE, CORTEZ E, et al. Amine-modified polyborazylenes: second-generation precursors to boron nitride [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10 (1): 412–421.
- [127] WIDEMAN T, SNEDDON LG. Dipentylamine-modified polyborazylenes: a new melt-spinnable polymeric precursor to boron nitride [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8 (1): 3–5.
- [128] KIM DP, ECONOMY J. Fabrication of oxidation-resistant carbon fiber/boron nitride matrix composites [J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5 (9): 1216–1220.
- [129] PACIOREK KJL, MASUDA SR, KRATZER RH. Processible precursor for nitride coatings and matrices [J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3: 88–91.
- [130] NARULA CK, SCHAEFFER R, PAINE RT. Synthesis of boron nitride ceramics from poly(borazinylamine) precursors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109: 5556–5557.
- [131] KIMURA Y, KUBO Y, HAYASHI N. Boron nitride preceramics based on B,B,B-triminoborazine [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 1991, 2 (2): 231–242.
- [132] BERNARD S, CHASSAGNEUX F, BERTHET MP, et al. Structural and mechanical properties of a high-performance BN fibre [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 2047–2059.
- [133] BERNARD S, CORNU D, MIELE P, et al. Pyrolysis of poly[2,4,6-tri(methylamino)borazine] and its conversion into BN fibres [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 657: 91–97.
- [134] BERNARD S, FIATY K, CORNU D, et al. Kinetic modeling of the polymer-derived ceramics route: investigation of the thermal decomposition kinetics of poly[B-(methylamino)borazine] precursors into boron nitride [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (18): 9048–9060.
- [135] CORNU D, BERNARD S, DUPERRIER S, et al. Alkylaminoborazine-based precursors for the preparation of boron nitride fibers by the polymer-derived ceramics (PDCs) route [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 111–121.
- [136] TOURY B, DURIEZ C, CORNU D, et al. Influence of molecular precursor structure on the crystallinity of boron nitride [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154 (1): 137–140.
- [137] TOURY B, MIELE P, CORNU D et al. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines [J]. *Advanced Functional Materials*, 2002, 12: 228–234.
- [138] KIMURA Y, KUBO Y, HAYASHI N. High-performance boron-nitride fibers from poly(borazine) preceramics [J]. *Composite Science and Technology*, 1994, 51: 173–179.
- [139] CORNU D, MIELE P, TOURY B, et al. Boron nitride matrices and coatings from boryl borazine molecular precursors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9: 2605–2610.
- [140] MIELE P, TOURY B, CORNU D. Borylborazines as new precursors for boron nitride fibres [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690 (11): 2809–2814.
- [141] TOURY B, CORNU, CHASSAGNEUX F, et al. Complete characterisation of BN fibers obtained from a new polyborylborazine [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 137–141.

- [142]TOURY B, MIELE P. A new polyborazine-based route to boron nitride fibers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14: 2609–2611.
- [143]PACIOREK KJL, HARRIS DH, KRATZER RH. Boron-nitride polymers: I, mechanistic studies of borazine pyrolyses [J]. *Journal of Polymer Science A*, 1986, 24 (1): 173–185.
- [144]PACIOREK KJL, KRATZER RH, KIMBLE PF, et al. Boron-nitrogen polymers: nitrogen-and oxygen-bridged compounds [J]. *Inorganic Chemistry*, 1988, 27: 2432–2436.
- [145]PACIOREK KJL, KRATZER RH, HARRIS DH, et al. Boron nitride preceramic polymers; 美国 US4581468 [P]. 1986–04–08.
- [146]PACIOREK KJL, KRONE-SCHMIDT W, HARRIS DH, et al. Boron nitride and its precursors [J]. *ACS Symposium Series*, 1988, 360: 392–406.
- [147]AUBREY DW, LAPPERT MF. Cyclic organic boron compounds: IV, B-amino-and B-alkoxy-borazines and their precursors the tris(primary amino)borons and (primary amino)boron alkoxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81: 2927–2931.
- [148]BONNETOT B, FRANGE B, MONGEOT H, et al. Study of tris(methylamino)borane as a precursor to boron nitride [J]. *Main Group Metal Chemistry*, 1994, 17 (8): 583–593.
- [149]GUILHON F, BONNETOT B, CORNU D, et al. Conversion of tris(isopropylamino)borane to polyborazines: thermal degradation to boron nitride [J]. *Polyhedron*, 1996, 15 (5): 851–859.
- [150]CORNU D, MIELE P, FAURE R, et al. Conversion of  $B(NHCH_3)_3$  into boron nitride and polyborazine fibres and tubular BN structures derived therefrom [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9: 757–761.
- [151]BONNETOT B, GUILHON F, VIALA JC, et al. Boron nitride matrices and coatings obtained from tris(methylamino)borane: application to the protection of graphite against oxidation [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7: 299–303.
- [152]SEYFERTH D, REES WS. Preparation characterization and pyrolysis of  $[-B_{10}H_{12}\text{-diamine}]_n$  polymers: a new route to boron nitride [J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3: 1106–1116.
- [153]OKANO Y, YAMASHITA H. Boron nitride fiber and process for production thereof; 美国 US5780154 [P]. 1998–07–14.
- [154]TOURY B, BERNARD S, CORNU D, et al. High-performance boron nitride fibers obtained from asymmetric alkylaminoborazine [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 274–279.
- [155]BERNARD S, AYADI K, BERTHET MP, et al. Evolution of structural features and mechanical properties during the conversion of poly[(methylamino)borazine] fibers into nitride fibers [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 1803–1810.
- [156]邓橙, 宋永才, 王应德, 等. 三氯环硼氮烷与聚硼氮烷先驱体的合成研究[J]. *材料科学与工艺*, 2008, 16 (s1): 120–125.
- [157]邓橙, 宋永才, 王应德, 等. 氮化硼纤维先驱体的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31 (3): 623–628.
- [158]邓橙, 宋永才, 王应德, 等. 甲胺/二甲胺共取代合成氮化硼先驱体聚硼氮烷[J]. *化学学报*, 2010, 98 (12): 1217–1222.
- [159]雷永鹏. 先驱体转化法制备氮化硼先驱体的研究[D]. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2011.
- [160]陈明伟, 戈敏, 张伟刚. 有机先驱体法 BN 纤维的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2012, 27 (11): 1216–1222.
- [161]NANDWANA D, ERTEKIN E. Ripples, strain, and misfit dislocations: structure of grapheme-boron nitride superlattice interfaces [J]. *Nano Letters*, 2015, 15 (3): 1468–1475.
- [162]OH ES. Elastic properties of various boron-nitride structures [J]. *Metals and Materials International*, 2011, 17 (1): 21–27.
- [163]ILYASOVA VV, MESHIA BC, NGUYENA VC, et al. Semiconductor-halfmetal-metal transition and magnetism of bilayer graphene nanoribbons/hexagonal boron nitride heterostructure [J]. *Solid State Communications*, 2014, 199: 1–10.
- [164]BERNARD S, MIELE P. Polymer-derived boron nitride: a review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives [J]. *Materials*, 2014, 7 (11): 7436–7459.

- [165]CRETU O, LIN YC, KOSHINO M, et al. Structure and local chemical properties of boron-terminated tetravacancies in hexagonal boron nitride [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114 (7): No. 075502.
- [166]ILYASOVA VV, NGUYENA VC, ERSHOV IV, et al. Modulation of the band structure in bilayer zigzag graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride using the force and electric fields [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 154: 78–83.
- [167]KADIYALA AK, BIJWE J. Surface lubrication of graphite fabric reinforced epoxy composites with nano- and micro-sized hexagonal boron nitride [J]. *Wear*, 2013, 301 (1–2): 802–809.
- [168]HATTORI Y, TANIGUCHI T, WATANABE K, et al. Layer-by-layer dielectric breakdown of hexagonal boron nitride [J]. *ACS Nano*, 2015, 9 (1): 916–921.
- [169]KOSTOGLU N, POLYCHRONOPOULOU K, REBHOLZ C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets [J]. *Vacuum*, 2015, 112: 42–45.
- [170]YUAN S, TOURY B, BENAYOUN S. Novel chemical process for preparing h-BN solid lubricant coatings on titanium-based substrates for high temperature tribological applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 272 (1): 366–372.
- [171]ELUMALAI G, NOGUCHI H, UOSAKI K. Electrocatalytic activity of various types of h-BN for the oxygen reduction reaction [J]. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2014, 16 (27): 13755–13761.
- [172]BERNAED S, CHASSAGNEUX F, BERTHET MP, et al. Crystallinity, crystalline quality, and microstructural ordering in boron nitride fibers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (6): 1607–1614.
- [173]CHASSAGNEUX F, EPICIER T, TOUTOIS P, et al. Texture, structure and chemistry of a boron nitride fibre studied by high resolution and analytical TEM [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22 (13): 2415–2425.
- [174]ZOU CR, ZHANG CR, LI B, et al. Ablation behavior of boron nitride based ceramic composites reinforced by continuous silicon oxynitride fiber [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (3): 4768–4774.
- [175]KUANG ZQ, CHEN YL, LU YL, et al. Fabrication of highly oriented hexagonal boron nitride nanosheet/elastomer nanocomposites with high thermal conductivity [J]. *Small*, 2015, 11 (14): 1655–1659.
- [176]DEBASHIS P, JAYASHREE B, TUSHAR P, et al. Investigations on performance properties of nano-micro composites based on polyetherketone, short carbon fibers and hexa-boron nitride [J]. *Science of Advanced Materials*, 2015, 216 (8): 847–855.
- [177]SALLES V, BERNARD S, BRIOUDE A, et al. A new class of boron nitride fibers with tunable properties by combining an electrospinning process and the polymer-derived ceramics route [J]. *Nanoscale*, 2010, 2 (2): 215–217.
- [178]LI D, ZHANG CR, LI B, et al. Preparation and properties of unidirectional boron nitride fibre reinforced boron nitride matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis route [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528 (28): 8169–8173.
- [179]MATZUI LY, VOVCHENKO LL, PERETS YS, et al. Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride [J]. *Materials Science and Engineering Technology*, 2013, 44 (2–3): 254–258.
- [180]XUE LL, LU BZ, WU ZS, et al. Synthesis of mesoporous hexagonal boron nitride fibers with high surface area for efficient removal of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 494–499.
- [181]ZENG XL, YU SH, SUN R. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128 (3): 1353–1359.
- [182]PERETS YS, MATZUI LY, VOVCHENKO LL, et al. The effect of boron nitride on electrical conductivity of nanocarbon-polymer composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49: 2098–2105.
- [183]LEI YP, WANG YD, SONG YC, et al. Progress of polyborazine in precursor of boron nitride fibers [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2010, 26 (12): 164–167, 172.
- [184]ZHENG LJ, SKURODA SI, LIU HW, et al. Research and progress in preparation of boron nitride fiber via organic precursor [J]. *Advanced Materials Research*. 2013, 821–822: 933–936.



- [185]李端.氮化硼纤维增强陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究[D].长沙:国防科技大学硕士学位论文,2011.
- [186]杨辉,张铭霞,唐杰,等.耐热材料用氮化硼纤维的制备及其在空间技术领域中的应用[J].硅酸盐通报,2005,(4):62-65.
- [187]LI CS, LI R, DU XY, et al. Preparation of high-performance continuous boron nitride fibers from boracic acid [J]. Key Engineering Materials, 2014, 602-603: 151-154.
- [188]张铭霞,唐杰,程之强,等. BN 纤维晶体形态及显微结构的研究[J].硅酸盐通报,2007,(6):1249-1254.
- [189]LI D, ZHANG CR, LI B, et al. Effects of heat treatment on properties of boron nitride fiber [J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55 (5): 1367-1380.
- [190]李志顺,沈春英,丘泰.先驱体法制备氮化硼纤维的研究[J].合成纤维工业,2006,(2):24-26.
- [191]丁杨,曹峰,陈莉.先驱体法制备氮化硼陶瓷材料的研究进展[J].材料导报,2013,27(9):142-145.
- [192]王开宇,陈斐,李传山,等.无机先驱体法制备连续氮化硼纤维及其结构表征[J].现代技术陶瓷,2013,(6):3-6.
- [193]郭景坤,黄校先,庄汉锐,等.氮化硼纤维补强氮化硅耐热天线窗材料 [R]. GF-HY863433.中国国防科技报告,1986.
- [194]PLACE TM. Properties of BN-3DX, a 3-dimensional reinforced boron nitride composite [R]. The 13th Symposium on Electromagnetic Windows. USA, Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1976.
- [195]PLACE TM. Low loss radar window for reentry vehicle; 美国,US4786548 [P]. 1988-11-22.
- [196]陆瑞生,刘效疆.热电池[M].北京:国防工业出版社,2005.
- [197]唐杰,张铭霞,栾强,等.热电池用氮化硼纤维基复合隔膜的研制及性能研究[J].现代技术陶瓷,2017,(3):197-203.
- [198]TAN H, MA X, FU M. Preparation of continuous alumina gel fibres by aqueous sol-gel process [J]. Bulletin of Materials Science, 2013, 36 (1): 153-156.
- [199]VENKATESH R, RAMANAN SR, Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20 (14-15): 2543-2549.
- [200]SEDAGHAT A, TAHERI-NASSAJ E, NAGHIZADEH R. An alumina mat with a nano microstructure prepared by centrifugal spinning method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 2818-2828.
- [201]贾玉娜.氧化铝纳米结构纤维的制备及性质[D].济南:山东大学硕士学位论文,2011.
- [202]王健.溶胶-凝胶法制备氧化铝纤维的研究[D].沈阳:东北大学硕士学位论文,2006.
- [203]任春华,叶亚莉,周国成,等.氧化铝纤维的发展现状及前景[J].新材料产业,2010,(4):38-42.
- [204]SRIVASTAVA V, KAWADA H. Fatigue behavior of alumina-fibre-reinforced epoxy resin composite pipes under tensile and compressive loading conditions [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 2393-2403.
- [205]杨苗苗.氧化铝基陶瓷纤维的制备及其性质研究[D].济南:山东大学硕士学位论文,2013.
- [206]王德刚,仲蕾兰,顾利霞.氧化铝纤维的制备及应用[J].化工新型材料,2002,30(4):17-19.
- [207]姚树玉,陈蕴博,崔洪芝,等,第 III 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.
- [208]姚树玉,莫来石连续纤维制备工艺的研究[D].北京:北京机电研究所博士学位论文,2007.
- [209]BUNSELL A. Oxide fibers for high-temperature reinforcement and insulation [J]. JOM, 2005, 57: 48-51.
- [210]BIRCHALL D, BRADBURY JAA, DINWOODIE J. Alumina fibers [M] // WATT W, PEROV BV. Handbook of Composites. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 1985: 115-155.
- [211]BOURBAKSH S, LIANG F, MARGOLIN H. Characterization of a zirconia toughened alumina fiber PRD-166 [J]. Journal of Materials Science Letters, 1989, 8 (11): 1752-1754.
- [212]KOKA K, UTSUNOMIYA T, IWANAGA K, et al. Continuous process for producing long  $\alpha$ -alumina fibers; 美国 US 4812271[P]. 1989-03-14.
- [213]张力.水性溶胶-凝胶法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  纤维的研究[D].厦门:厦门大学博士学位论文,2011.
- [214]OKUMURA K. Ceramic fibres from ceramic precursors [J]. Composites, 1987, 18 (2): 107-120.
- [215]HORI KIRI S, KOZO T, ABE Y. Process for producing alumina fiber or alumina-silica fiber; 美国

- US4101615 [P]. 1978-07-18.
- [216] HORIKIRI S, ABE Y. Composite material comprising reinforced aluminum or aluminum-base alloy; 美国 US4152149 [P]. 1979-05-01.
- [217] CIRIMINNA R, FIDALGO A, PANDARUS V, et al. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113 (8): 6592-6620.
- [218] 林振. 水玻璃凝胶复合植物纤维发泡材料力学性能的研究[D]. 福州: 福建农林大学硕士学位论文, 2013.
- [219] 张文娟. Gemini 型硅溶胶凝胶化及应用[D]. 无锡: 江南大学硕士学位论文, 2009.
- [220] 黄剑峰. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [221] 李萌. 溶胶-凝胶法制备连续氧化铝纤维的基础研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2011.
- [222] 殷竟洲. 二氧化钛溶胶-凝胶制备及光催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2006.
- [223] HOFFMAN DW, ROY R, KOMARNENI S. Diphasic xerogels, a new class of materials: phases in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67: 468-471.
- [224] KAYA C, BUTLER EG, LEWIS MH. Microstructurally controlled mullite ceramics produced from monophasic and diphasic sol-derived pastes using extrusion [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 767-777.
- [225] 丁子上, 翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展[J]. *硅酸盐学报*, 1993, 21 (5): 443-449.
- [226] 赵婧, 李怀祥. 溶胶-凝胶法制备无机纳米材料的研究现状[J]. *微纳电子技术*, 2005, 42 (11): 500-505.
- [227] 杨东洁, 辛长征. 纤维纺丝工艺与质量控制[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008.
- [228] 李泉, 宋慎泰. 连续耐火陶瓷纤维的研究和应用[R]. 2004 年全国耐火材料综合学术年会. 鞍山: 中国金属学会耐火材料分会, 2004.
- [229] BUNSELL AR, BERGER MH. Fine diameter ceramic fibres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 2249-2260.
- [230] JOHNSON D. Nextel-312 ceramic fiber from 3M [J]. *Journal of Coated Fabrics*, 1981, 10: 282-296.
- [231] HILDMARM BO, SCHNEIDER H, SCHMIICKER M. High temperature behavior of polycrystalline alumino-silicate fibres with mullite bulk composition: II, kinetics of mullite formation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, 16: 287-292.
- [232] CLAUSS B. Fibers for ceramic matrix composites [M] // KRENKEL W. *Ceramic Matrix Composites*. USA, Weinheim: Wiley-VCH, 2008: 1-20.
- [233] OHIRA H, SHIGA H, ISMAIL MG, et al. Compressive creep of mullite ceramics [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, 10: 847-849.
- [234] DHINGRA AK, PEACOCK N, UBBELOHDE AR, et al. Alumina fibre FP and discussion [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 1980, 294: 411-417.
- [235] WILSON DM, VISSER LR. Nextel<sup>TM</sup> 650 ceramic oxide fiber: new alumina-based fiber for high temperature composite reinforcement [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, 21: 363-373.
- [236] POULON-QUINTM A, BERGER MH, BUNSELL AR. Mechanical and micro- structural characterization of Nextel-650 alumina-zirconia fibres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 2769-2783.
- [237] BMLEY J, CHO J, CHAN HM, et al. Scanning transmission electron microscopy analysis of grain boundaries in creep- resistant yttrium and lanthanum-doped alumina microstructure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82 (10): 2865-2870.
- [238] ROMINE JC. New high-temperature ceramic materials [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1987, 8: 755-765.
- [239] 3M Nextel<sup>TM</sup> Ceramic Textiles Technical Notebook.
- [240] TAN H, MA X, LU J, et al. Effect of zirconia on crystallization of yttrium aluminum garnet precursor gel fibers [J]. *Ceramics-Silikáty*, 2014, 58 (2): 118-122.
- [241] BUDD K, WILSON DM. Ytria-alumina fibers; 美国 US5217933 [P]. 1993-06-08.

- [242] NOURBAKSHI S, LIANG FL, MARGOLIN H. Characterisation of zirconia toughed alumina fibre, PRD-166 [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 8: 1252–1254.
- [243] 傅超, 李呈顺, 白佳海, 等. 氧化铝/氧化锆前驱体纤维纺丝液的制备技术研究[J]. *材料导报*, 2015, 29 (14): 68–72.
- [244] 张平平. 纳米结构氧化铝纤维的静电纺制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2012.
- [245] ABE Y, HORIKIRI S, FUJIMURA K, et al. High performance alumina fiber and alumina/aluminium composites [C]. *The Fourth International Conference on Composite Materials*. Japan, Tokyo: Japan Society of Composite Materials, 1982.
- [246] ALMEIDA RSM, BERGMULLER EDL. Thermal exposure effects on the long-term behavior of a mullite fiber at high temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (9): 4101–4109.
- [247] OKADA K, MOTOHASHI T, KAMESHIMA Y, et al. Sol-gel synthesis of YAG/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> long fiber from water solvent system [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20 (5): 561–567.
- [248] SHOJAIE-BAHAABAD M, TAHHERI-NASSAJ E, NAGHIZADEH R. An alumina-YAG nano-structured fiber prepared from an aqueous sol-gel precursor: preparation, rheological behavior and spinnability [J]. *Ceramics International*, 2008, 34 (8): 1893–1902.
- [249] MATSON LE, HECHT N. Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 2487–2250.
- [250] CHANIV I, YOSHIKAWA A, KUWANO Y, et al. Growth of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd fiber crystals by micro-pulling-down technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 204: 155–162.
- [251] CHANDRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Effect of magnesium oxide on sol-gel spun alumina and alumina-zirconia fibres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26 (13): 2611–2617.
- [252] CHANDRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Sol-gel based extrusion of alumina-zirconia fibres [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 408 (1–2): 165–168.
- [253] SONG K, WOO K, KANG Y. Preparation of alumina fibers from aluminum salts by the sol-gel method [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1999, 16 (1): 75–81.
- [254] SHOJAIE-BAHAABAD M, TAHHERI-NASSAJ E, NAGHIZADEH R. Effect of yttria on crystallization and microstructure of an alumina-YAG fiber prepared by aqueous sol-gel process [J]. *Ceramics International*, 2009, 35 (1): 391–396.
- [255] 吕超, 梁小平, 高永扬, 等. 氧化铝功能纤维的制备及其应用[R]. 第六届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会. 北京: 中国纺织工程学会, 2006.
- [256] 孙鹏, 陈新拓, 顾莉琴, 等. 连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 纤维前驱溶胶微观结构的研究[J]. *合成技术及应用*, 2006, 21 (3): 18–21.
- [257] CHEN X, GU L. Spinnability and structure characterization of mullite fibers via sol-gel-ceramic route [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355: 2415–2421.
- [258] CHEN X, GU L. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 865–873.
- [259] CHEN X, GU L. Structural evolution of sol-gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering [J]. *Journal of Materials Processing and Technology*, 2009, 209: 3991–3998.
- [260] 陈立富, 张力, 兰琳, 等. 一种连续氧化铝基陶瓷纤维的制备方法; 中国 CN101381225 [P]. 2009–03–11.
- [261] 乔健, 刘和义, 崔宏亮, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝基陶瓷连续纤维[J]. *中国陶瓷*, 2014, 50 (12): 31–35.
- [262] 乔健, 刘和义, 崔宏亮, 等. 溶胶-凝胶法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合纤维[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43 (12): 3163–3168.
- [263] 谭宏斌, 郭从盛, 傅明星. 无机铝盐制备氧化铝基连续纤维的工艺; 中国 CN102180656A [P]. 2011–09–14.
- [264] TAN H, GUO C. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using malic acid [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21 (7): 1563–1567.
- [265] TAN H. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using tartaric acid [J]. *International Journal*

- of Minerals, Metallurgy and Materials. 2011, 18 (6): 691–694.
- [266] 马小玲, 谭宏斌. 用溶胶-凝胶法制备氧化锆-莫来石复合纤维[J]. 中国陶瓷, 2012, 48 (11): 31–33, 74.
- [267] 陈代荣, 孟强, 贾玉娜, 等. 一种钇铝石榴石连续纤维的制备方法; 中国 CN106927808A [P]. 2017-07-07.
- [268] 陈代荣, 孟强, 贾玉娜, 等. 一种氧化铝-氧化锆复合陶瓷连续纤维的制备方法; 中国 CN107266081A [P]. 2017-10-20.
- [269] 宋慎泰, 刘开琪. 特种陶瓷与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [270] 李泉, 宋慎泰. 氧化铝基连续陶瓷纤维的发展现状[J]. 耐火材料, 2006, 40 (1): 50–52.
- [271] 杜若, 康宁宁. 陶瓷基复合材料在高超声速飞行器热防护系统中的应用[J]. 飞航导弹, 2010, (2): 80–87.
- [272] KUSTAS FM, RAWAL SP, WILLCOCKSON WH, et al. Inflatable decelerator ballute for planetary exploration spacecraft [R]. AIAA2000-1795. USA, Atlanta: 41st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2000.
- [273] KENDALL RT. Advanced unmanned/manned space payload inflatable decelerator/delivery system [R]. AIAA 953798. USA, Huntsville: AIAA 1995 Space Programs and Technologies Conference, 1995.
- [274] WILSON DM, VISSER LR. High performance oxide fibers for metal and ceramic composite [J]. Composite A, 2001, 32: 1143–1153.
- [275] DEVE HE, MCCULLOUGH C. Continuous-fiber reinforced Al composite: a new generation [J]. JOM, 1995, 47: 33–37.
- [276] MOSER B, ROSSOLL A. Nextel™ 610 alumina fiber reinforced aluminum: influence of matrix and process on flow stress [J]. Composite A, 2001, 32 (8): 1067–1075.
- [277] ZOK FW. Fracture and fatigue of continuous fiber-reinforced metal matrix composites [M] // KELLY A, ZWEBEN C. Comprehensive Composite Materials. New York: VCH Publishers, 2000: 189–200.
- [278] 李寅雪. 纤维增强铝基复合材料在输电导线中的应用[J]. 华北电力技术, 2010, (8): 29–32.
- [279] 田敏. 氧化铝纤维的胶体法制备与表征[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2012.
- [280] AMBERG M, GUNTER JR. Metastable cubic and tetragonal zirconium dioxide, prepared by thermal oxidation of the dichalcogenides [J]. Solid State Ionics, 1996, 84 (3): 313–321.
- [281] SMITH DK, NEWKIRK W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $ZrO_2$  [J]. Acta Crystallographica, 1963, 18 (6): 983–991.
- [282] SUBBARAO EC, MAITI HS, SRIVASTAVA KK. Martensitic transformation in zirconia [J]. Physica Status Solidi A, 2010, 21 (1): 9–40.
- [283] 熊炳昆, 林振汉. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [284] 常鹰. 球形纳米氧化锆粉末及其涂层材料的研究[D]. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2006.
- [285] HAGENMULLER P, GOOL WV. Solid electrolytes: general principles, characterization, materials, applications [M]. New York: Academic Press, 1978.
- [286] 马天, 黄勇, 杨金龙. 光纤连接器用氧化锆陶瓷插针[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2002, 21 (4): 13–18.
- [287] 魏海梁, 李京涛, 闫曙光, 等. 新型纳米陶瓷微晶手术刀的实验性研究[J]. 陶瓷, 2017, (7): 47–49.
- [288] 刘惠文, 薛群基, 林立. 氧化锆陶瓷的摩擦磨损行为与机理[J]. 摩擦学学报, 1996, 16 (1): 6–13.
- [289] 李飞, 李雁准, 徐可为, 等. 氧化锆空心球粉体制备及其涂层性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43 (12): 3183–3187.
- [290] 田甜, 徐家跃, 展宗贵, 等. 仿祖母绿立方氧化锆晶体的光谱特性研究[J]. 人工晶体学报, 2015, (3): 581–586.
- [291] 王玲. 超高温绝热氧化锆纤维毡的烧成控制[J]. 现代技术陶瓷, 1996, (2): 38–41.
- [292] 贾光耀, 郭志猛, 王耀明, 等. 卫星电池用高性能氧化锆纤维布膜的研制[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23 (5): 20–23.
- [293] 张定金, 夏淑琴. 稳定多晶  $ZrO_2$  纤维的制造、性能及应用[J]. 陶瓷, 1990, (6): 51–54.
- [294] 高家诚, 周敬恩. 纤维增强陶瓷基复合材料的发展[J]. 材料导报, 1989, (2): 2–6.

- [295] 胡利明. 氧化锆纤维布的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2002.
- [296] MARSHALL DB, LANGE FF, MORGAN PD. High-strength zirconia fibers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70 (8): 187–188.
- [297] YOGO T. Synthesis of polycrystalline zirconia fibre with organozirconium precursor [J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25 (5): 2394–2398.
- [298] SAKURAI C, FUKUI T, OKUYAMA M. Hydrolysis method for preparing zirconia fibers [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, 70 (4): 673–674.
- [299] GOTO H, TOMIOKA H, GUNJI T, et al. Preparation of continuous  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  fibers by precursor method using polyzirconoxane [J]. *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 1993, 101 (3): 336–341.
- [300] ABE Y, TOMIOKA H, GUNJI T, et al. A one-pot synthesis of polyzirconoxane as a precursor for continuous zirconia fibres [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, 13 (13): 960–962.
- [301] ABE Y, KUDO T, TOMIOKA H, et al. Preparation of continuous zirconia fibres from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33 (7): 1863–1870.
- [302] TAKAHIRO G, HIROSHI Y, TAKAAKI H. Preparation of polyzirconoxane from zirconium oxychloride octahydrate and ethylene glycol as a precursor for zirconia ceramics [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, 14 (2): 119–126.
- [303] AZAD AM. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 67–72.
- [304] SJNGH S, SINGH V, VIJAYAKUMAR M, et al. Electrospun  $ZrO_2$  fibers obtained from polyvinyl alcohol/zirconium n-propoxide composite fibers processed through halide free sol-gel route using acetic acid as a stabilizer [J]. *Materials Letters*, 2014, 115: 64–67.
- [305] TAO H, JIAO XL, CHEN DR, et al. Synthesis of zirconium sols and fibers by electrolysis of zirconium oxychloride [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 283 (1–3): 56–62.
- [306] LIU HY, HOU XQ, WANG XQ, et al. Fabrication of high-strength continuous zirconia fibers and their formation mechanism study [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (12): 2237–2241.
- [307] 翟林峰, 史铁钧, 于少明. 可纺性锆溶胶的制备与应用: I, 氧化锆连续纤维的制备[J]. *应用化学*, 2008, 25 (6): 637–641.
- [308] YU G, ZHU LY, WANG XQ, et al. Fabrication of zirconia mesoporous fibers by using polyorganozirconium compound as precursor [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119 (1–3): 230–236.
- [309] LI LP, ZHANG PG, LIANG JD, et al. Phase transformation and morphological evolution of electrospun zirconia nanofibers during thermal annealing [J]. *Ceramics International*, 2010, 36 (2): 589–594.
- [310] YIN LF, NIU JP, SHEN ZY, et al. Preparation and photocatalytic activity of nanoporous zirconia electrospun fiber mats [J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 3131–3133.
- [311] CHEN YC, MAO X, SHAN HR, et al. Free-standing zirconia nanofibrous membranes with robust flexibility for corrosive liquid filtration [J]. *RSC Advance*, 2014, 4: 2756–2763.
- [312] CAI ZB, JIN G, CUI XF, et al. Fabrication of nanofibres via polyvinylpyrrolidone by sol-gel method and electro-spinning technique [J]. *Micro & Nano Letters*, 2015, 10 (3): 179–182.
- [313] LIU HY, CHEN Y, LIU GS, et al. Preparation of high-quality zirconia fibers by super-high rotational centrifugal spinning of inorganic sol [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28 (2): 133–138.
- [314] WANG L, LIU BX, ZHU LY, et al. Polyaceticzirconium for zirconia continuous fibers: polymeric evolution process and the relationship between polymeric structure and rheological behavior [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (16): 14176–14182.
- [315] 张定金. 高防热性能氧化锆纤维及其在航天工业中的应用[J]. *工业陶瓷*, 1992, (1): 2–8.
- [316] 张定金, 夏淑琴. 溶胶-凝胶法制备氧化锆纤维[J]. *工业陶瓷*, 1990, (4): 40–43.
- [317] 胡利明, 陈虹, 李文善, 等. 氧化锆纤维制品及其应用[J]. *现代技术陶瓷 (增刊)*, 1998: 484–488.
- [318] 胡利明, 陈虹, 李贵佳. 微晶氧化锆纤维布的研究[J]. *材料导报*, 2000, 14 (专辑): 76–77.
- [319] 胡利明, 陈虹, 马峻峰, 等. 氧化锆纤维布的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2002, 21 (1): 21–24.
- [320] FUNKENBUSCH EF, TRAN TT. Zirconium oxide fibers and process for their preparation; 美国 US4937212 [P]. 1990–06–26.
- [321] YOSHII R, KAMIMURA, H, INOUE T. Compounds of high-strength zirconia based filament; 日本

- JP1124624 [P]. 1989-05-17.
- [322]周晓东, 古宏晨, ZHANG SC. 喷雾热分解法制备氧化锆纤维的过程研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13 (3): 401-406.
- [323]HARTRIDGE A, TAYLOR MD, BHATTACHARYA AK. Synthesis and characterization of partially and fully stabilized zirconia fiber made from an inorganic precursor [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16: 2384-2390.
- [324]KUBO N, MASAKI Y. Production of zirconia fibers having high strength and toughness; 日本 JP61289130 [P]. 1986-12-19.
- [325]JADA SS. Surface properties of gel-derived zirconia fibers [J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6: 1368-1370.
- [326]MARSHALLDB, LANGE FF, MORGAN PD. High-strength zirconia fibers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70 (8): C187-C188.
- [327]DE G, CHATTERJEE A, GANJULI D. Zirconia fibers from the zirconium n-propoxide-acetylacetonewater-isopropanol system [J]. Journal of Materials Science Letters, 1990, 9: 845-846.
- [328]KAMIYA K, TAKAHASHI K, MAEDA T, et al, Sol-gel-derived CaO- and CeO<sub>2</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> fibers: conversion process of gel to oxide and tensile strength [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1991, 7: 295-305.
- [329]CHATTERJEE M, CHATTERJEE A, GANJULI D. Preparation of ZrO<sub>2</sub>-CaO and ZrO<sub>2</sub>-MgO fibers by alkoxide sol-gel processing [J]. Ceramics International, 1992, 18: 43-49.
- [330]李泉, 李靖华. 溶胶-凝胶法微晶氧化锆纤维的研究[J]. 钢铁研究学报, 1993, 5 (2): 67-71.
- [331]EMIG G, WIRTH R, ZIMMERMANN-CHOPIN R. Sol/gel-based precursors for manufacturing refractory oxide fibers [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 4559-4566.
- [332]CLAUSS B, GRUB A, OPPERMANN W. Continuous yttria-stabilized zirconia fibers [J]. Advanced Materials, 1996, 8: 142-146.
- [333]NASKAR MK, GANJULI D. Rare-earth-doped zirconia fibers by sol-gel processing [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 6263-6267.
- [334]黄金昌. 利用溶胶-凝胶法制备稀土掺杂的氧化锆纤维[J]. 稀土金属快报, 1999, (6): 2-5.
- [335]刘久荣, 潘梅, 许东, 等. 由二氯氧锆-醇-醋酸盐体系制备氧化锆纤维[J]. 硅酸盐通报, 2001, 20 (3): 66-69.
- [336]潘梅, 刘久荣, 孟凡青, 等. 由醋酸锆前驱体制备 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维的过程及研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16 (4): 729-733.
- [337]刘久荣, 潘梅, 许东, 等. Sol-gel 法制备 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维的烧结过程的研究[J]. 山东工业大学学报, 2001, 31 (2): 140-146.
- [338]刘久荣. 溶胶-凝胶法制备高强度 ZrO<sub>2</sub> 连续纤维的探索与研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2001.
- [339]潘梅. 溶胶-凝胶法制备氧化锆连续纤维、干凝胶和薄膜的研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2001.
- [340]MARELLA M, MEREGALLI L, TOMASELLI M. Zirconia ceramic fibers partially stabilized with yttria and functionalized for catalytic applications with coating zirconia, obtained by a sol-gel process; 美国 US6156685 [P]. 2000-12-05.
- [341]PULLAR RC, TAYLOR MD, BHATTACHARYA AK. The manufacturing of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibers blow spun from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 19-27.
- [342]CHAKRABARTY PK, CHATTERJEE M, NASKAR MK, et al. Zirconia fiber mats prepared by a sol-gel spinning technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 355-361.
- [343]MARELLA M, TOMASELLI M, ALLAIN JF. Sol-gel Y-PSZ fibers as a new kind of catalyst support [J]. International Ceramics, 2002, 22: 47-49.
- [344]朱陆益. 氧化锆纤维产业化中试中几个基础问题研究及氧化物纤维探索[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2009.
- [345]刘红静. 氧化锆纤维的结构有序化和形成机制探索[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2015.

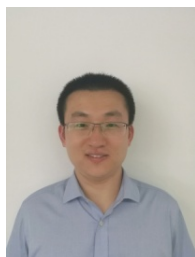
- [346] 刘本学. 氧化物晶体纤维制备的几个基础问题研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2016.
- [347] 刘和义. 二氧化锆连续纤维及二氧化钛纤维的制备技术与机理研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2005.
- [348] RUIZ-ROSAS R, BEDIA J, ROSAS JM, et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers [J]. *Catalysis Today*, 2012, 187 (1): 77–87.
- [349] YUAN KK, FENG C, GAN XZ, et al. Fabrication of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramic fibers via electrospinning method using different  $\text{La}_2\text{O}_3$  precursors [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 16633–16639.
- [350] YUAN KK, JIN XT, YU ZC, et al. Electrospun mesoporous zirconia ceramic fibers for catalyst supporting applications [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 282–289.
- [351] ZHAO JP, FAN WH, WU D, et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide–diglycol system [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 261 (1–3): 15–20.
- [352] FROST RL, DUTT SM. The decomposition of zirconia gels: an infrared emission spectroscopic study [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1998, 198 (2): 330–336.
- [353] DUTT SM, FROST RL, BELL JM. Fourier transform Raman spectroscopy of gels derived from modified tetra(-n-butoxy)zirconium (IV) [J]. *AIP Conference Proceedings*, 1998, 430: 674–677.
- [354] GUNJI T, GOTO H, KIMATA Y, et al. Studies on the syntheses of polymetalloxanes and their properties as a precursor for amorphous oxide: VII, preparation and properties of polyzirconoxanes as a precursor for zirconia fibers by the hydrolysis of bis (ethyl acetoacetato) zirconium dialkoxide [J]. *Journal of Polymer Science A*, 1992, 30 (11): 2295–2301.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



陈代荣, 山东大学二级教授, 博士生导师, 山东省泰山学者攀登计划专家, 享受国务院特贴; 10 年主持承担了包括国家 863、国家科技支撑计划、国防重大专项、国家自然科学基金等在内的国家级科研项目 20 余项; 主要研究

方向为无机非金属材料化学, 在无机微纳功能粉体材料和金属氧化物纤维材料的研究方面取得了重要成果。发表 SCI 收录论文 160 多篇, 论文被他人正面引用 4000 次以上, 2014~2017 年间连续入选中国大陆高被引作者 (材料领域); 作为第一完成人获得国家科技进步二等奖、山东省科技进步一等奖和教育部科技进步二等奖各 1 项。有 20 余件发明专利获得授权, 其中 10 余件得到实际应用, 产生了显著的经济与社会效益。



韩伟健, 副研究员, 自 2010 年博士毕业于中科院化学所留所工作以来, 从事硅硼碳氮和超高温陶瓷前驱体合成与相关应用研究工作。研究兴趣为: 以前驱体元素组成和分子量调控为手段, 以陶瓷纤维、粉体等为应用目标, 实现精细陶瓷行业前沿技

术创新。先后承担总装备部、科工局、科学院、自然科学基金委研究项目 9 项, 发表论文 10 余篇, 授权专利 3 项。

术创新。先后承担总装备部、科工局、科学院、自然科学基金委研究项目 9 项, 发表论文 10 余篇, 授权专利 3 项。



李思维, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室 (厦门大学) 副教授, 硕士生导师。一直从事陶瓷纤维研究。主持国家自然科学基金青年基金、装备预研基金、深圳市科技计划、企业委托课题等; 参与“十一五”、“十二五”、“十三

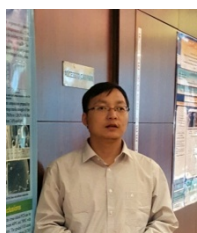
五”重点项目、自然科学基金重点课题等。在 *Journal of the American Ceramic Society* 等国际期刊发表学术论文 30 余篇。为 *Journal of the American Ceramic Society*、*Corrosion Science*、*Materials Science and Engineering A* 等国际期刊的通讯评议人。



卢振西, 工学博士, 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室副研究员。主要从事高性能陶瓷纤维的开发研制。主持完成中国科学院科技创新面上基金, 作为骨干参与国家“863”课题, 获得授权国家专利 3 项。



邱海鹏, 工学博士, 研究员, 航空工业复材中心陶瓷研究室主任、首席专家, 航空工业一级专家, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、测试技术分会理事, SAMPE 北京分会常务理事, 从事陶瓷基及碳基复合材料研发, 获集团科技进步二等奖 1 次、三等奖 2 次, 授权国家专利 11 项, 发表学术论文 90 余篇。



邵长伟, 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室副研究员, 博士、硕士生导师。主要从事陶瓷先驱体和高性能陶瓷纤维方面的研究工作, 曾获军队科技进步一等奖 1 项, 发表研究论文 30 余篇, 授权国家发明专利 12 项。



王重海, 男, 1976 年 11 月生, 教授级高级工程师, 现任山东工业陶瓷研究设计院代院长。主要从事特种陶瓷及其复合材料的研究工作, 曾先后主持或参与国防科工局军品配套研制项目、科技部 863 项目、总装 863 项目、省重大专项等近 20 项, 发表论文 20 余篇, 申请国家发明专利和国防专利近 20 项。作为第一完成人, 获山东省技术发明一等奖 1 项。曾获淄博市劳动模范、淄博市有突出贡献的中青年专家等荣誉称号。



王浩, 工学博士, 研究员, 湖南省杰青。现任国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室主任。主要从事陶瓷先驱体、高性能陶瓷纤维及有序纳米陶瓷材料等方面的研究工作。曾获国家科技进步二等奖 1 项、军队科技进步一等奖 1 项, 发表研究论文 120 余篇, 授权国家发明专利 30 余项。



张铭霞, 教授级高工, 现任山东工业陶瓷研究设计院有限公司特种纤维学科带头人、多项国家级重大科研项目负责人、中国复合材料学会理事、淄博市高层次人才、山东工陶院科技委成员。主要研究方向无机纤维、纤维增强陶瓷基复合材料以及无机材料的有机前驱体制备等。“八五”、“九五”期间作为主要参加人员, 承担了 BN 纤维研究的国家“八五”和“863”多项研究课题; 在“十五”至“十三五”期间作为项目负责人承担了国家“863”研究课题、国防科工委军品配套、军品项目以及省重大科技攻关等多项科技攻关项目, 在无机纤维制备、纤维增强复合材料方面获得多项研究成果。申请专利 20 余项, 发表论文 30 多篇。作为校外指导教师, 与武汉理工大学、济南大学、湖南大学联合培养硕士研究生多名。被录入多个省部级科技评审专家库。



周新贵, 教授, 博士生导师, 全国专业标准化技术委员会委员、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事。主要专业方向为陶瓷基复合材料, 主持科研项目 20 余项。在 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备与应用方向有较为深入的研究, 获国家科技进步二等奖 1 项、部委级二等奖 1 项, 获国家发明专利 20 余项, 发表学术论文 90 余篇。



朱陆益, 副教授、博导, 中共党员。现主持国家军品配套规划项目、自然科学基金面上项目、自然科学基金青年项目、教育部博士点基金等多项国家级和省部级项目, 作为骨干参与了国家重大专项、军工 863、国家自然科学基金等 10 余项国家级项目。主要开展氧化物纤维的制备及其性能研究, 同时进行纤维的应用开发工作。发表 SCI 收录论文 20 余篇, 授权和申请国家发明专利 20 余项。