

分类号：TB332

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220125



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 氧化铝纤维增韧氧化铝基复合材料
微结构调控及性能研究

论 文 作 者 胡俊峰

校 内 导 师 刘大钊

校 外 导 师 邬佳杰

专业学位类别 材料与化工

研究方向（领域） 陶瓷基复合材料

论文提交日期： 2025 年 05 月 15 日

分类号：TB332

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220125

氧化铝纤维增韧氧化铝基复合材料微结构调控
及性能研究

STUDY ON MICROSTRUCTURE CONTROL AND
PROPERTIES OF ALUMINA FIBER TOUGHENED
ALUMINA MATRIX COMPOSITES

学生姓名：_____胡俊峰_____

校内导师：_____刘大钊_____

校外导师：_____邬佳杰_____

专 业：_____材料与化工_____

研究方向：_____陶瓷基复合材料_____

论文答辩日期：2025 年 5 月

安徽工程大学学位论文原创声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。



学位论文作者签名：

日期： 2025 年 5 月 15 日

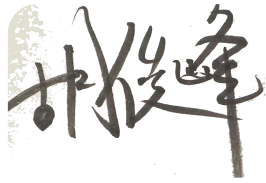
安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保持和汇编本学位论文。

保密 ☐，在____年解密后适用本版权书。

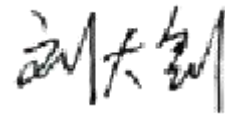
本学位论文属于

不保密 ☒。



学位论文作者签名：

日期：2025 年 5 月 15 日



指导教师签名：

日期：2025 年 5 月 15 日

氧化铝纤维增韧氧化铝基复合材料微结构调控及性能研究

摘 要

随着航空航天技术的快速发展,对高性能结构材料的需求日益增加。氧化铝陶瓷材料具有优异的力学性能,高温稳定性,抗氧化性和耐腐蚀性,是一种理想高温结构材料。但是,氧化铝陶瓷的本征脆性和低损伤容限限制了其工程应用。本文针对氧化铝陶瓷的本征脆性,以氧化铝纤维作为增韧相,采用非均质沉淀法制备了 LaPO_4 界面相;以 Al_2O_3 为胞体、 SiOC 为界面相构筑纤维独石结构,通过热压烧结法制备 $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$ 复合材料。主要研究工作如下:

以硝酸镧(LA)、植酸(P)分别为镧源和磷源,以柠檬酸(CA)作为螯合剂,采用非均质沉淀法在氧化铝纤维表面成功制备了磷酸镧(LaPO_4)界面相。研究了前驱体原料比例、浓度及涂覆次数对纤维表面形貌和力学性能的影响。结果表明,当前驱体 LA:P:CA 比例为 1:2:2 时,纤维表面形貌均匀致密,单丝拉伸强度为 1.1 GPa;采用 300 g/L 前驱体可以获得形貌均匀的界面相,厚度达到 400 nm;界面相厚度和拉伸强度随涂覆次数增加而增大,3 次涂覆后界面相厚度达 1 μm ,拉伸强度提升至 1.9 GPa。

采用氧化铝晶花制备胞体、以硅氧碳为界面相,并引入磷酸镧包覆的氧化铝纤维作为增韧相,成功制备了氧化铝基复合材料。通过系统研究粉体合成温度(800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$)、胞体尺寸(1 mm、2 mm、3 mm)以及磷酸镧涂覆次数(1 次、2 次、3 次)对复合材料微观结

构和力学性能的影响,得出以下结论:随着粉体合成温度的升高,复合材料的弯曲强度、断裂韧性和断裂功均呈现下降趋势。同时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$ 陶瓷的力学性能随胞体尺寸的增大显著提升,当胞体尺寸为 3 mm 时,弯曲强度达到 264 MPa,断裂韧性为 $2.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。此外,磷酸镧界面相涂覆次数的增加显著提高了复合材料的断裂韧性和断裂功,断裂韧性从 $2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升至 $3.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。断裂功从 82.9 J/m^2 提升至 108.8 J/m^2 。

关键词: 氧化铝复合材料, 纤维增韧, 界面相, 弯曲强度, 断裂韧性

STUDY ON MICROSTRUCTURE CONTROL AND PROPERTIES OF ALUMINA FIBER TOUGHENED ALUMINA MATRIX COMPOSITES

ABSTRACT

With the rapid development of aerospace technology, the demand for high-performance structural materials is increasing. Alumina ceramic materials, known for their excellent mechanical properties, high-temperature stability, oxidation resistance, and corrosion resistance, are considered ideal high-temperature structural materials. However, the intrinsic brittleness and low damage tolerance of alumina ceramics limit their engineering applications. This paper addresses the intrinsic brittleness of alumina ceramics by using alumina fibers as a toughening phase and employing a heterogeneous precipitation method to prepare a LaPO_4 interface phase. A fiber-monolithic structure was constructed with Al_2O_3 as the matrix and SiOC as the interface phase, and $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$ composites were prepared using a hot-press sintering method. The main research work is as follows:

Using lanthanum nitrate (LA) and phytic acid (P) as the lanthanum and phosphorus sources, respectively, and citric acid (CA) as the

chelating agent, a lanthanum phosphate (LaPO_4) interface phase was successfully prepared on the surface of alumina fibers via a heterogeneous precipitation method. The effects of precursor material ratios, concentration, and coating cycles on the fiber surface morphology and mechanical properties were studied. The results showed that when the precursor ratio of LA:P:CA was 1:2:2, the fiber surface morphology was uniform and dense, with a single-filament tensile strength of 1.1 GPa. Using a 300 g/L precursor, a uniform interface phase with a thickness of 400 nm was achieved. The thickness of the interface phase and the tensile strength increased with the number of coating cycles, reaching 1 μm and 1.9 GPa, respectively, after three coating cycles.

An alumina-based composite material was successfully prepared using alumina crystal flowers as the matrix, silicon oxycarbide as the interface phase, and lanthanum phosphate-coated alumina fibers as the toughening phase. By systematically studying the effects of powder synthesis temperature (800 °C, 900 °C), matrix size (1 mm, 2 mm, 3 mm), and the number of lanthanum phosphate coating cycles (1, 2, 3) on the microstructure and mechanical properties of the composite material, the following conclusions were drawn: As the powder synthesis temperature increased, the bending strength, fracture toughness, and fracture work of the composite material all showed a decreasing trend. Meanwhile, the mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$ ceramics significantly

improved with increasing matrix size, reaching a bending strength of 264 MPa and a fracture toughness of $2.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ when the matrix size was 3 mm. Additionally, increasing the number of lanthanum phosphate interface phase coating cycles significantly enhanced the fracture toughness and fracture work of the composite material, with fracture toughness increasing from $2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $3.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and fracture work increasing from 89.2 J/m^2 to 108.8 J/m^2 .

Hu Junfeng (Materials Science and Engineering)

Supervised by Liu Dazhao

KEY WORDS: Alumina composite materials, Fiber
thougenhing, Interface phase, Bending strength, Fracture toughness

目录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目录	VI
第 1 章 绪论	1
1.1 课题背景及研究意义	1
1.2 陶瓷基复合材料强韧化方法	2
1.2.1 颗粒增韧	2
1.2.2 纤维增韧	3
1.2.3 微结构增韧	5
1.3 连续纤维增韧陶瓷基复合材料的制备工艺	7
1.3.1 前驱体浸渍裂解法	7
1.3.2 浆料浸渍和热压烧结法	8
1.3.3 化学气相法	9
1.4 纤维增韧陶瓷基复合材料界面相的研究现状	10
1.4.1 PyC 界面相的性质与研究现状	11
1.4.2 BN 界面相的性质与研究现状	12
1.4.3 LaPO ₄ 界面相的性质与研究现状	13
1.5 主要研究内容	14
第 2 章 实验原材料及测试方法	16
2.1 实验原料	16
2.2 实验设备	17
2.3 材料测试表征方法	17
2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)	17
2.3.2 扫描电子显微镜分析 (SEM)	18
2.3.3 TG-DSC 分析	18
2.3.4 纤维拉伸强度分析	19

2.3.5 物理性能测试及表征	19
2.3.6 力学性能分析	20
第 3 章 氧化铝纤维界面相的制备及力学性能研究	22
3.1 引言	22
3.2 氧化铝纤维原丝的处理	22
3.3 氧化铝纤维表面 LaPO_4 界面相的制备及形貌调控	24
3.3.1 前驱体原料对比对界面相形貌的影响	26
3.3.2 前驱体浓度对界面相形貌的影响	32
3.3.3 涂覆次数对界面相形貌的影响	35
3.4 LaPO_4 @氧化铝纤维 (LaPO_4 @Asf) 力学性能研究	36
3.4.1 前驱体原料对比对纤维力学性能的影响	37
3.4.2 前驱体浓度对纤维力学性能的影响	39
3.4.3 涂覆次数对纤维力学性能的影响	40
3.5 本章小结	42
第 4 章 氧化铝纤维/氧化铝复合材料的制备及性能研究	44
4.1 引言	44
4.2 氧化铝纤维/氧化铝复合材料仿生结构构筑	44
4.2.1 氧化铝晶花的制备流程	44
4.2.2 氧化铝纤维/氧化铝复合材料的制备	47
4.3 氧化铝晶花合成温度对复合材料组织性能影响	48
4.3.1 不同粉体氧化铝复合材料微结构表征	48
4.3.2 不同粉体制备的氧化铝复合材料力学性能表征	50
4.4 纤维独石胞体尺寸对复合材料组织性能影响	53
4.4.1 不同尺寸胞体的氧化铝复合材料微结构表征	53
4.4.2 不同纤维独石胞体尺寸的氧化铝复合材料力学性能表征 ...	55
4.5 LaPO_4 纤维界面相对复合材料组织性能影响	60
4.5.1 氧化铝复合材料微结构表征	60
4.5.2 氧化铝复合材料力学性能	65
4.6 本章小结	67

第 5 章 结论	68
参考文献	70
攻读硕士学位期间学术成果	78
致谢	79

第 1 章 绪论

1.1 课题背景及研究意义

随着时代的进步，航空航天与轨道交通领域不断蓬勃发展，对高性能复合材料的需求越来越迫切^[1-6]。高速飞行器的热端部件在飞行途中面临超过 2000 °C 的极端环境。如图 1-1 所示，难融金属、C/C、SiC/SiC 复合材料等高温材料无法满足长时间可重复的使用需求^[7]。氧化铝陶瓷基复合材料作为超高温陶瓷的一种，具有抗氧化、耐腐蚀、密度小及化学稳定等优点，可以满足长时间、可重复及高可靠的使用需求，是一种理想的高温结构材料^[8-13]。主要性能如表 1-1 所示^[14]。但是，氧化铝陶瓷的晶体结构缺乏明显滑移面，这使其在应力作用下难以发生塑性变形，从而表现出较高的脆性。这种脆性使得氧化铝陶瓷在受到外力冲击、热冲击或机械振动时，极易出现裂纹萌生与扩展，最终导致材料的开裂与破损，降低导致氧化铝陶瓷服役的可靠性^[15-21]。

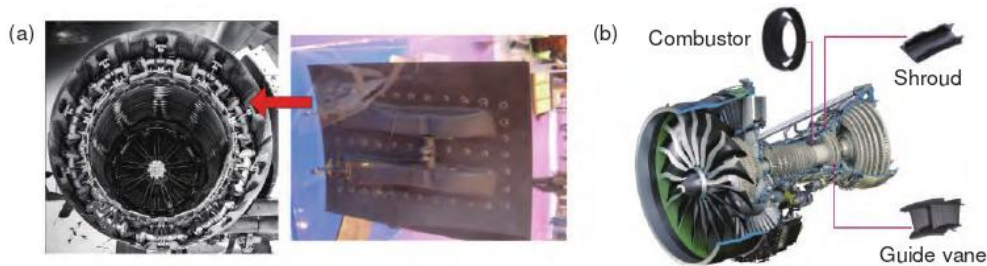


图 1-1 陶瓷基复合材料在航空发动机关键部位的实际应用案例：（a）M88-2 发动机尾喷管；
（b）GE9X 发动机的热端部件^[7]

表 1-1 99%Al₂O₃ 陶瓷的主要性能指标

性能	单位	指标
理论密度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.97
熔点	$^{\circ}\text{C}$	2050
硬度	（莫氏）	9
热膨胀系数	$\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$	6.2~7.5（20~500 $^{\circ}\text{C}$ ） 6.5~8.0（20~800 $^{\circ}\text{C}$ ）
热导率	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	25.2
绝缘强度	$\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	>20
电阻率	$\Omega\cdot\text{cm}$	105
抗弯强度	MPa	380~51（室温）>345（1000 $^{\circ}\text{C}$ ）
抗压强度	GPa	3.0（室温）0.7（1000 s）
断裂韧性	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	3.5~5（室温）2.7（1000 $^{\circ}\text{C}$ ）

1.2 陶瓷基复合材料强韧化方法

在超高温陶瓷材料领域,提升材料强韧性已成为当前研究的重点方向。众多学者围绕这一课题开展了深入探索,采用了多种强韧化方法,包括颗粒弥散增韧、相变增韧、片装颗粒增韧、晶须增韧和纤维增韧等,材料的断裂韧性和抗热冲击性能有了一定程度的提高^[22]。

1.2.1 颗粒增韧

颗粒增强型陶瓷基复合材料是通过在陶瓷基体中均匀分散第二相颗粒而形成的一类先进复合材料。根据增强相与基体之间的弹性模量差异,可将增强颗粒分为两种主要类型:其一为塑性颗粒(通常采用金属粉末),其增韧机制主要依赖于复合材料体系在外力作用下产生的塑性变形或晶界滑移所引发的蠕变行为,从而有效缓解应力集中现象;其二为高模量陶瓷颗粒,其增韧作用主要通过裂纹桥接和裂纹偏转机制实现,常用的增强颗粒包括 TiC、TiB₂、B₄C、MoSi₂ 和 SiC 等高强度、高模量陶瓷材料。研究表明,此类复合材料的增韧效果受多个参数影响,其中颗粒的体积分数、空间分布均匀性、粒径大小及其分布范围是主要影响因素。通常情况下,增强颗粒的最佳体积分数控制在 15%-20% 范围内,以达到理想的增韧效果。

Ba 等人^[23]探究了不同含量(25%-55%) ZrO₂ 颗粒对 Al₂O₃ 陶瓷烧结致密度及力学性能的影响。结果表明:在 ZrO₂ 添加量为 55% 的条件下,结合 1610 °C 保温 2 小时的烧结工艺,试样呈现出优异的力学性能与致密化特性。其中,断裂韧性值提升至 12.8 MPa·m^{1/2}, 三点抗弯强度达到 503 MPa, 维氏硬度测试结果为 1432 kg·mm⁻²。同时,材料表现出良好的致密性,其体积密度测得为 4.88 g·cm⁻³。结合不同氧化锆含量式样的端口形貌(图 1-2)可知:当 ZrO₂ 含量较少时,呈现出孤立分布状态,其作用有限;ZrO₂ 含量达到 55% 时,ZrO₂ 与 Al₂O₃ 协同作用,有效阻止晶粒的长大,达到均匀、细晶的目的。Zhang 等人^[24]采用无压液相烧结工艺成功制备了 SiB₆/ZrB₂-SiC 多元复合陶瓷材料,系统考察了不同粒径尺度的增强相对复合材料力学性能的影响规律。结合 SiB₆-SiC 复合材料断口形貌(图 1-3)可知:纳米 SiB₆ 的引入使晶粒细化,粒径均匀,且引入 5 wt% 的纳米 SiB₆ 比的微米 SiB₆ 的断裂韧性提高了 1.6 MPa·m^{1/2}; Tian 等人^[25]以 ZrO₂ 为增韧相,

采用注射成型工艺制备了 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 基复合材料，探讨了 ZrO_2 含量与热处理条件对材料性能的调控规律，结果表明：在 ZrO_2 掺杂量为 10wt.% 的配比条件下，经 1650 °C 高温烧结后，复合材料展现出最优的综合力学性能，其抗弯强度提升至 767 MPa，同时断裂韧性达到 $8.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Smirnov 等人^[26]采用无压烧结法制备 5，10，15 和 20 vol% 片状 Ta 金属颗粒增韧 ZrO_2 复合材料，研究了新型陶瓷-金属复合材料的显微结构和力学性能，结果表明：当 ZrO_2 -Ta 复合材料的体积分数仅为 15% 时，材料的断裂韧性从 9.1 提高到 $14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，平均弯曲强度为 700 MPa。

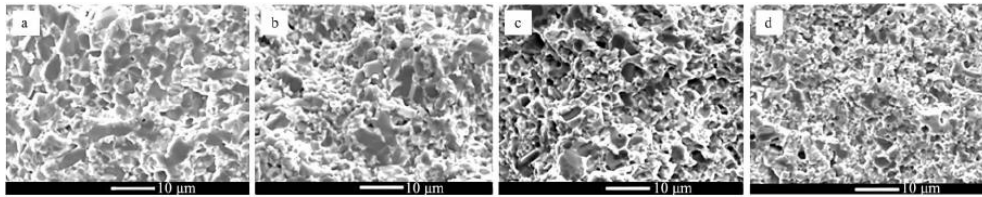


图 1-2 不同氧化锆含量试样的断口形貌：（a）25% ZrO_2 ；（b）35% ZrO_2 ；（c）45% ZrO_2 ；（d）55% ZrO_2 ^[23]

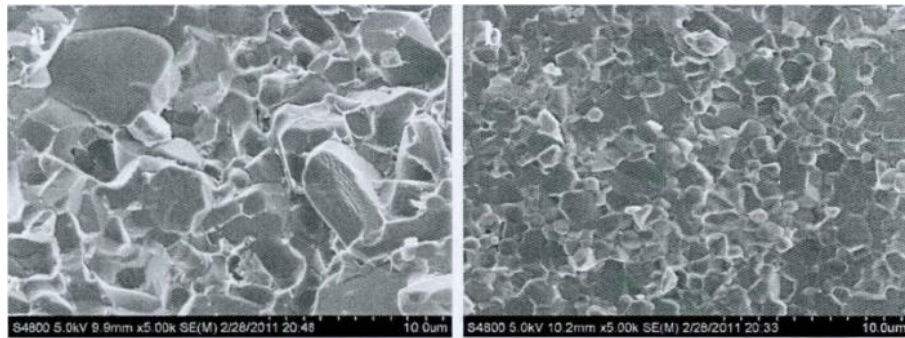


图 1-3 $\text{SiC}/\text{nmSiB}_6$ 陶瓷在 1950 °C 烧结 75 min 后的 SEM 断面形貌：（a）S0；（b）SB^[24]

1.2.2 纤维增韧

纤维增韧陶瓷基复合材料是将纤维增强相加入陶瓷基体中，通过特定工艺制备而成的新型复合材料^[18]。这类材料的增韧效果主要来自多个机制的共同作用：首先，材料内部形成的预压应力能够抑制裂纹扩展；其次，裂纹在扩展过程中会发生路径偏转，延长扩展距离；再次，纤维从基体中拔出的过程会消耗大量能量；最后，纤维桥接作用可以降低裂纹尖端的应力集中。这些机制的协同效应显著改善了陶瓷材料的脆性，使复合材料同时具备良好的强度和韧性，实现了材料性能的全面提升。

氧化铝纤维（alumina fiber），又称多晶氧化铝纤维，是当今国内外最新型的超轻质高温绝热材料之一不同氧化铝纤维物理性能如表 1-2 所示^[27-31]。该材料体系以氧化铝（ Al_2O_3 ）作为主要组分，同时包含约 5%的辅助添加剂，这些添加剂主要用于稳定晶体结构并抑制高温条件下的晶粒生长。其中，二氧化硅（ SiO_2 ）、氧化硼（ B_2O_3 ）、氧化锆（ ZrO_2 ）和氧化镁（ MgO ）等成分发挥着重要作用。从物相组成来看，材料的主体晶相为刚玉相，同时含有少量莫来石相。这种复合材料可根据实际应用需求，制备成多种形态，包括连续纤维增强型、短切纤维增强型以及晶须增强型等不同形式，以满足多样化的工程应用需求。复合氧化铝纤维能够有效的改变陶瓷基复合材料的断裂模式，提高复合材料的断裂韧性和抗热冲击强度^[32]。

表 1-2 不同氧化铝纤维物理性能

商品牌号	生产厂家	生产方法	拉伸强度 Gpa	弹性模量 Gpa	使用温度 ℃
FP	美国 DuPont	淤浆法	1. 4~2. 1	350~390	1100
PRD166	美国 DuPont	混合液纺丝法	2. 2~2. 4	385~420	1400
Altel	日本 mitomo	溶胶—凝胶法	1. 8~2. 6	210~250	1250
Saffil	英国 ICI	卜内门法	1. 03	100	1000
Nextel 440	美国 3M	溶胶—凝胶法	1. 72	207~240	1430

Su 等人^[33]采用 SPS 技术制备短切纤维增韧 Ti_2AlC 复合材料，研究了短切纤维含量对材料力学性能的影响。结果表明：当增强相体积分数为 10 vol%时，其弯曲强度为 698 MPa 提高了 69.4%，断裂韧性为 $9.83 \text{ MPa}^{1/2}$ 提高了 77.4%。Chen 等人^[34]采用高频感应加热区熔炼法（IHZM）制备了 ZrO_2 纤维增韧 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ （ Y_2O_3 ）复合材料（DSECs）。研究了 ZrO_2 纤维含量对复合陶瓷相组成、显微组织和力学性能的影响。结果表明：纤维添加量在 20 wt%时两相的间距达到最小值 $1.99 \pm 0.25 \mu\text{m}$ 。且 DSEC 的硬度最大值达到 $18.42 \pm 0.55 \text{ GPa}$ 。DSEC 的断裂韧性在 10 wt%时达到最大值（ $5.43 \pm 0.22 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^{1/2}$ ），是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ （ Y_2O_3 ）陶瓷的 1.5 倍。Mo 等人^[35]采用化学气相渗透法制备了 SiC 纤维增强 Si_3N_4 基复合材料，研究了纤维/基体结合强度对力学性能的影响。结果表明：适当的纤维/基体结合强度，可以更有效的将载荷从基体传递到纤维，提升复合材料的弯曲强度至（380 MPa）和断裂韧性至（ $12.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）。Guo^[36]采用热压法制备了不同直径 SiC 纤维增强 TiAlC_2 基复合材料，研究了不同直径的纤维对复合材料室温

的力学性能影响。图 1-4 结果表明：小直径纤维增强 TiAlC_2 复合材料的抗弯强度和损伤容限明显高于大直径纤维增强 TiAlC_2 复合材料。

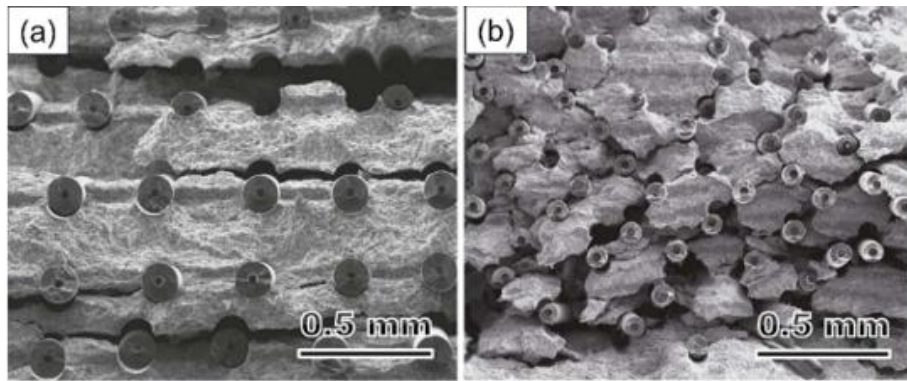


图 1-4 (a) 较大纤维直径复合材料和 (b) 较小纤维直径断口的 FE-SEM 图像^[36]

1.2.3 微结构增韧

微结构增韧是复合材料特有的增韧方法，按照复合材料中微结构的形态可以分为三种增韧方法，分别为“砖-泥”结构增韧，纤维独石结构增韧以及层状结构增韧^[37-39]。

Chen 等人^[40]采用放电等离子烧结工艺制备了层状 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ -石墨烯/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ (ATBGN) 陶瓷材料，研究了叠层层数和层厚比对材料力学性能和微观结构的影响。结合陶瓷材料断口的 SEM 形貌（图 1-5）结果表明：复合材料的力学性能（硬度、抗弯强度、韧性）随着复合层数的增加和厚度比的增加而提高。当层数为 7 层，厚度比为 6 时，复合材料的断裂韧性和抗弯强度分别为 $8.65 \pm 0.18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $755 \pm 25 \text{ MPa}$ ，比单层 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷分别提 66.7% 和 21.6%。Wei 等人^[41]采用湿纺-共挤法制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiCW}$ 和 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{BN}$ 纤维独石陶瓷。研究了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiCW}$ 纤维独石陶瓷和 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{BN}$ 纤维独石陶瓷的力学性能和耐烧蚀性能。结合陶瓷材料断口的 SEM 形貌（图 1-6），结果表明：FZW 的强度、韧性和断裂功分别为 117 MPa、 $3.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 104 J/m^2 ，而 FZB 的强度、韧性和断裂功分别为 103 MPa、 $2.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 98 J/m^2 。因为纤维独石拔出的过程中，独石与界面层之间的摩擦增加了 FZW 和 FZB 的断裂功，提高了陶瓷基复合材料的性能。Chen^[42]等人^[42]采用冷冻铸造和热压烧结法制备了含氧化锆的珍珠状氧化铝陶瓷，研究了氧化锆含量对复合材料的弯曲强度和断裂韧性影响，结果表明：当氧化锆含量为 13.3 wt% 时，试样的弯曲强度达到 522 MPa，比原始

试样提高了 47%。当氧化锆含量为 10 wt%时，断裂韧性提高了 66%，由 $6.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $10.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。引入适当的层间相能有效提高层状氧化铝陶瓷力学性能。Wang^[43]利用等离子喷涂工艺以 YAG-YSZ 复合涂层为“砖”层，以 SiOC 为“泥”层，制备了 YAG-YSZ-SiOC “砖-泥”层状结构，研究了微结构对复合材料的力学性能影响。结果表明：“砖-泥”结构的引入比原始涂层的硬度及断裂韧性分别提升了 14.7%和 44.8%。

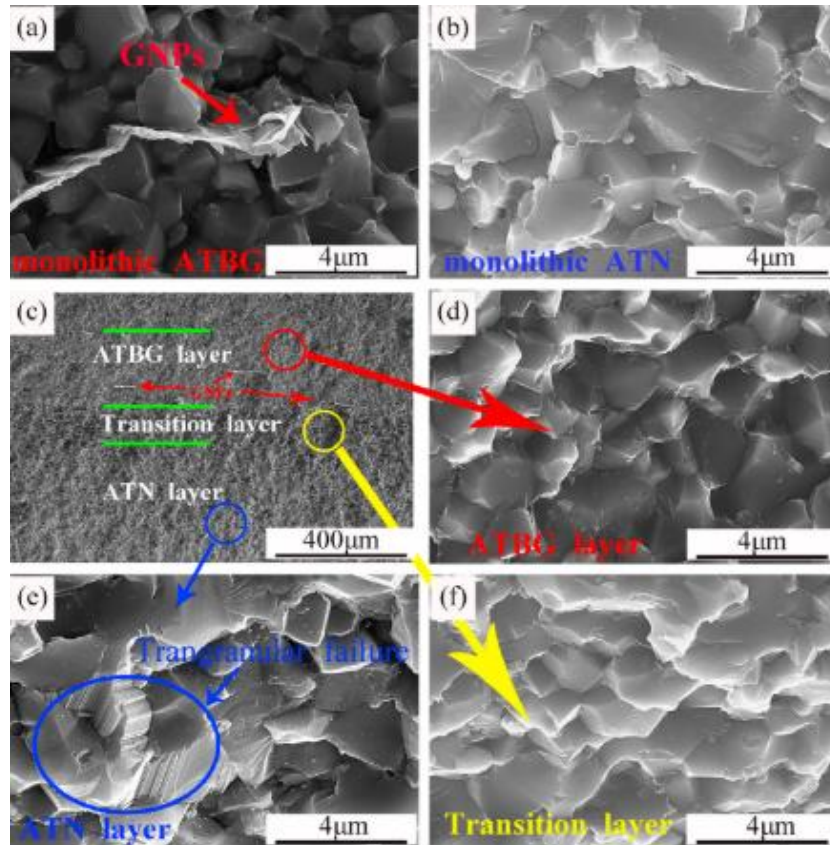


图 1-5 陶瓷材料断裂表面形态的 SEM 图像：（a）单片 ATBG；（b）单片 ATN；（c）层压界面；（d）ATBG 层；（e）ATN 层和（d）过渡层^[40]

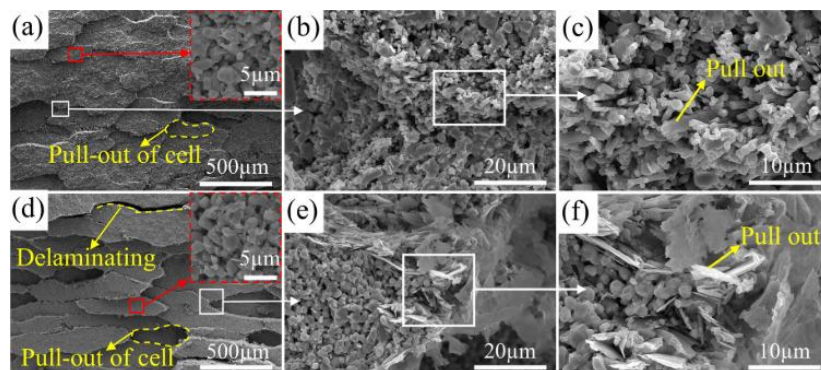


图 1-6 FZW 和 FZB 断口的 SEM 图像^[41]

1.3 连续纤维增韧陶瓷基复合材料的制备工艺

1.3.1 前驱体浸渍裂解法

前驱体浸渍裂解法（Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP）又称前驱体转化法，是近年来发展迅速的一种连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺^[44-46]。PIP 工艺是将纤维预制件作为骨架结构，再使用熔融聚合物溶液做前驱体，进行真空/压力处理将预制件浸渍，然后在惰性气氛氛围中进行交联固化和高温裂解得到中间体，完成后重复浸渍、固化、裂解三个步骤，直到复合材致密度提高，实现纤维增韧陶瓷基复合材料的制备^[46, 47]。

Zhang^[48]通过聚合物浸渍裂解法（PIP）和反应熔渗法（RMI）制备了 C/C-SiC 复合材料（图 1-7）。结果表明：采用 PIP 工艺制备的试样相对密度接近理论值的 70%。复合材料呈现韧性断裂特征，主要表现为纤维脱粘和拔出效应，这种断裂机制有助于提高材料的损伤容限。Wang^[49]等人采用材料挤出 3D 打印法和前驱体浸渍裂解法(PIP)制备了短切碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料(C_{sf}/SiC CMCs)，研究了固含量和纤维含量对 C_{sf}/SiC 复合材料的微观结构和力学性能的影响。结果表明：当固含量为 50 vol%，纤维含量为 20 vol%时，复合材料的抗弯强度为 212.74 MPa，断裂韧性为 5.84 MPa·m^{1/2}。

Cai 等人^[50]采用浆料浸渍层压法（SIL）和前驱体浸渍裂解法（PIP）制备了二维 C_f/（Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}）C-SiC 复合材料。结果表明：低温制备的复合材料在保持纤维强度的同时，表现出明显的非脆性断裂特征，其抗弯强度为 255±15 MPa，模量为 33.9±0.9 GPa。

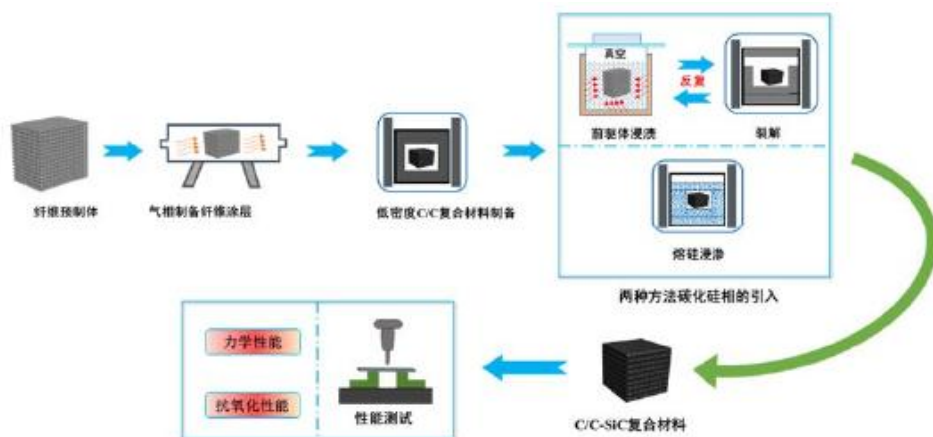


图 1-7 C/C-SiC 复合材料的制备工艺流程^[48]

1.3.2 浆料浸渍和热压烧结法

浆料浸渍和热压烧结法的基本原理：将具有可烧结性的基体原料粉末与连续纤维用浸渍工艺制成胚体，然后将胚体填充入模具中，从单轴方向加压的同时加热，使基体材料与纤维成形和烧结同时完成复合^[51, 52]。浆料浸渍法的工艺简单，周期短，成本低且组分可控，但浸渍后预制体内易形成不连续孔洞，影响材料致密度^[53]。热压烧结法的成形压力小，烧结温度低，复合材料度高，但是不易制备复杂形状材料，且升温时间长，生产效率低^[54, 55]。

Song 等人^[56]通过真空热压烧结和冷压烧结两种方式制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-CaF}_2$ 叠层陶瓷材料，结果表明：热压烧结法制备的叠层材料具有较高的硬度和抗弯强度，结构较致密。Qiu 等人^[57]采用热压烧结法制备了 TiB_2 增强 SiC 陶瓷基复合材料，结果表明：当 TiB_2 含量为 30 mol% 时 SiC-TiB_2 复合材料的硬度为 26.9 ± 2.3 GPa，断裂韧性为 6.83 ± 0.6 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，电阻率为 0.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。Ding^[58]等人采用热压烧结法制备了 $\text{B}_4\text{C-TiB}_6$ 复合材料，研究了 TiC 颗粒尺寸对材料的显微组织和力学性能影响，采用 0.8 μm TiC 粉末制备的复合材料具有最高的强度，达到 659 MPa。Yang 等人^[59]采用热压烧结法在碳化硼（ B_4C ）中添加 CeO_2 制备 $\text{B}_4\text{C-CeB}_6$ 复合材料，研究了 CeO_2 添加量对 $\text{B}_4\text{C-CeB}_6$ 复合材料的微观结构和力学性能的影响。结合复合材料表面 SEM 图（图 1-8）分析 CeO_2 添加量为 4% 时相对密度和维氏硬度，分别为 98.6% 和 39.5% GPa；在 CeO_2 添加量为 5% 时抗弯强度和断裂韧性达到最佳，分别为 396 MPa 和 5.96 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

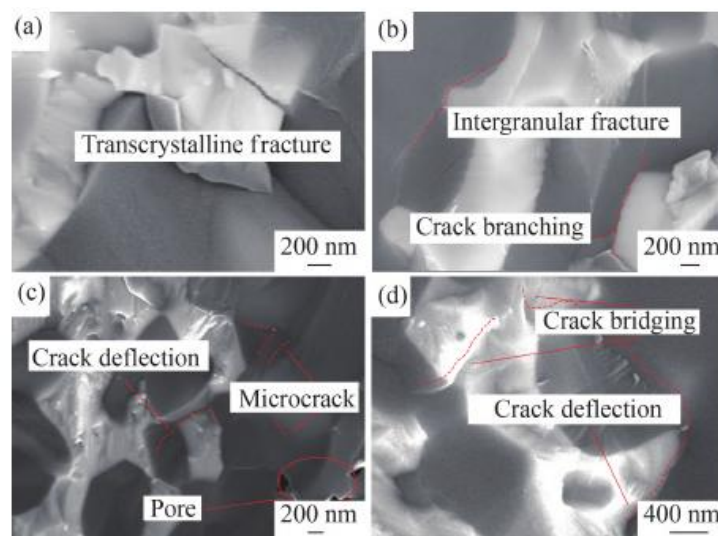


图 1-8 不同 CeO_2 含量的 $\text{B}_4\text{C-TiB}_6$ 复合陶瓷材料断口 SEM 图：（a）2%；（b-d）5%^[59]

1.3.3 化学气相法

化学气相法制备陶瓷基复合材料主要包含化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 和化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 等工艺^[60-62]。该方法的工艺流程是将纤维预制体置于沉积反应室中, 通过扩散或对流等传质方式使气态前驱体进入预制体内部。在特定温度条件下, 前驱体发生化学反应生成固态陶瓷产物, 这些产物以涂层形式沉积在纤维表面或预制体孔隙中。随着沉积过程的持续进行, 最终形成致密的陶瓷基体^[63, 64]。

这种方法具有以下优势: 其一, 工艺过程对纤维造成的机械损伤较小, 可有效维持纤维的固有强度特性; 其二, 所制备的复合材料展现出卓越的力学性能指标; 其三, 陶瓷基体在材料内部呈现良好的分布均匀性。这些特点使得该方法在结构复合材料制备领域具有显著优势。然而该方法也存在一些局限性: 制备周期较长, 生产成本较高, 且在制备多元组分陶瓷基体时存在一定困难。这些特点使得该方法更适合于对材料性能要求较高的特殊应用领域^[65]。

Zhan 等人^[66]利用化学气相沉积 (CVD) 法制备了含有 SiC 涂层的连续 SiC 纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料, 通过力学测试发现带涂层的环向拉伸强度 (169 MPa) 高于未涂层的环向拉伸强度 (108 MPa); Li 等人^[67]采用化学气相沉积 (CVD) 法和溶胶-凝胶法制备了含有 BN 和 SION 涂层的连续 Si_3N_4 纤维增强 SiO_2 陶瓷基复合材料 ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}/\text{SION}/\text{SiO}_2$), 研究了复合涂层对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}/\text{SION}/\text{SiO}_2$ 复合材料的微观形貌和力学性能的影响 (图 1-9)。Zhang 等人^[68]采用氯化法、化学气相沉积 (CVD) 法、浆料浸渍法和热压烧结法制备了含有 BN 和 $\text{C}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C}$ 涂层的 SiC 纤维增强 BSAS 复合材料。研究了复合涂层对复合材料的微观形貌和力学性能影响。结果表明: SiC/BSAS 复合材料的抗弯强度和应变分别为 315.37 MPa 和 0.44%, 随着复合涂层的引入, SiC 纤维发生纤维拔出和纤维脱粘, SiC/BSAS 复合材料在 850 °C 氧化气氛下弯曲强度保留率达 95.41%。Liu 等人^[69]采用化学气相沉积 (CVD) 法制备了含碳界面相的铝硅酸盐纤维增强 SiC 复合材料。碳界面相的引入使复合材料界面抗剪强度从 293 MPa 降低 42 MPa, 断裂韧性从 $1.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $6.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

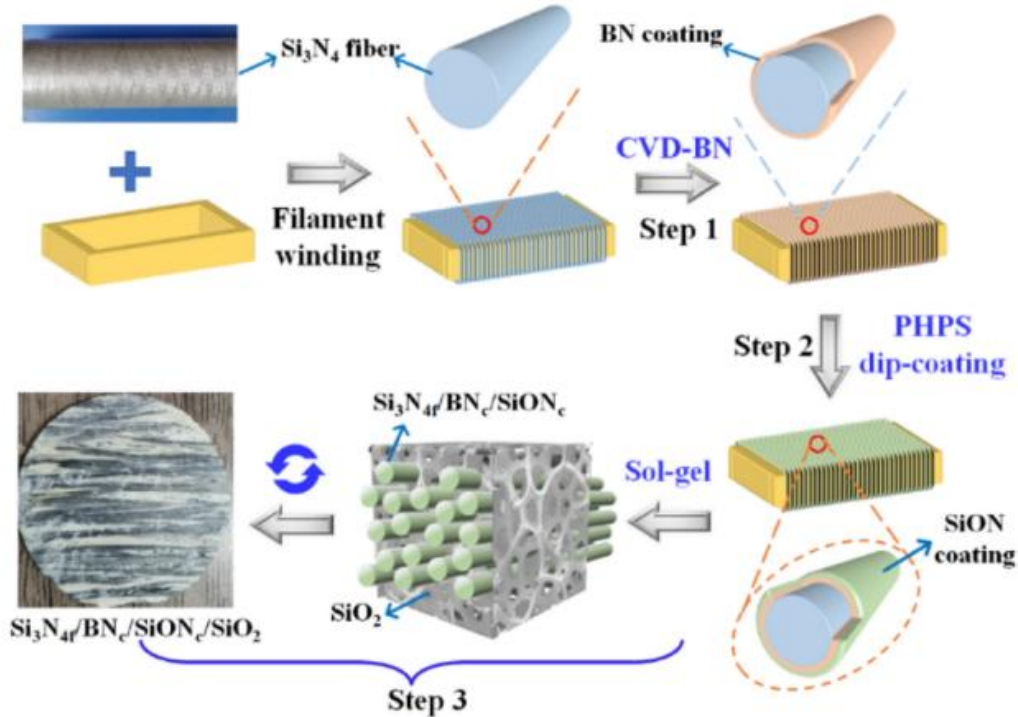


图 1-9 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{f}/\text{BN}/\text{SION}/\text{SiO}_2$ 复合材料的制备流程图^[67]

1.4 纤维增韧陶瓷基复合材料界面相的研究现状

对于纤维增韧陶瓷基复合材料而言，其优异的性能不仅取决于纤维和基体的性能，更是和连接纤维与基体的界面相密切相关^[70-74]。常见的界面相及性能如表 1-3 所示。界面相的作用可以分为物理和化学两大方面，物理作用方面：纤维作为复合材料中载荷的首要承担相，需要界面相作为媒介，将基体上的载荷有效地传递到纤维增强体上，发挥纤维增效效果，然而超过纤维承受的载荷会对纤维内部造成损伤，就需要界面相引导裂纹沿着界面层横向扩展，使应力合理分配，保护纤维完整，且界面相能通过滑移调节纤维和基体因热膨胀系数不匹配造成的残余热应力^[75]。化学作用方面：具有强共价键特征的陶瓷基体材料（如 SiC 、 Si_3N_4 等）表现出优异的高温稳定性，在高温环境下不易与增强纤维发生界面反应。相比之下，以离子键为主的氧化物陶瓷基体在高温条件下易与碳纤维、硼纤维等发生化学反应，这种界面反应往往会导致复合材料性能的显著下降。如果选用氧化物纤维，则更会发生反应生产化合物或固溶体，界面相则可以阻挡高温下纤维和基体之间的元素扩散和有害化学反应，另外还能够有效阻挡氧化性气氛侵蚀纤维^[76-80]。

表 1-3 常用界面相及纤维的氧化温度和热膨胀系数

Fiber or Interphase	Oxidation temperature or melting point/°C	CTE $\times 10^6/\text{K}^{-1}$
PyC	About 400-800	2.4-2.8
BN	About 850	
Y ₂ SiO ₇	1775	3.5-5.0
LaPO ₄	2072	9.6
YPO ₄	1995	6.2
CaWO ₄	1580	13.0
NextelTM720 fiber		6.6
NextelTM610 fiber		7.9
SiC fiber	About 900-1000	3.5-5.5
C fiber	About 400-600	About 5.5(axial)

1.4.1 PyC 界面相的性质与研究现状

Fang^[81]采用化学气相沉积法（CVD）在碳纤维表面制备了 PyC 界面相，再采用热压烧结法制备了 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料。研究了不同厚度的 PyC 界面相对碳纤维结构的影响。结果表明：随着界面相厚度的增加，纤维拉伸强度呈下降趋势，但 PyC 的引入会明显弱化与复合材料的界面，改善其界面性能，且一定程度内提升碳纤维的抗氧化性能。

Ma 等人^[82]采用化学气相法（CVD/CVI）在 C 纤维上制备了界面相，并研究了不同厚度（200 nm/400 nm）的 PyC 对（C/SiC-SiBC）复合材料的显微结构、弯曲强度、断裂韧性等影响，（图 1-10）随着 PyC 界面相的厚度增加，复合材料的轴向热残余应力降低，有利于纤维的加载和纤维拔出，C/SiC-SiBC（ $e_{\text{pyc}} \approx 400 \text{ nm}$ ）具有较好的弯曲强度（ $250 \pm 11 \text{ MPa}$ ）和断裂韧性（ $23.7 \pm 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）。

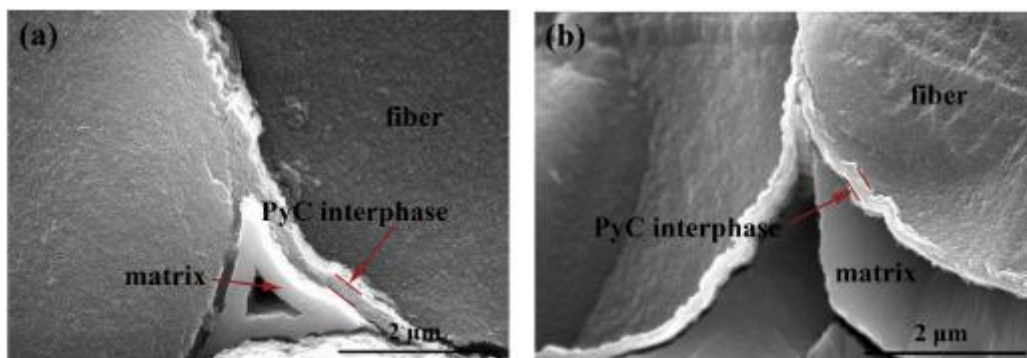


图 1-10 不同 PyC 厚度的 C/SiC-SiBC 复合材料 SEM 图像：(a) 和 (b) 200 nm；(c) 400 nm^[82]

Liu 等人^[79]采用 ab-initio 分子动力学方法模拟了 C_{128-x}B_x（X=8, 20, 32, 44, 64）结构特性和力学性能。结果表明 C_{128-x}B_x 从层状转变成非晶态，其弹性张量从各向异性转变为各向同性。且根据 Cook & Gordon 模型，预测硼含量为

34 at%左右时，含硼的 PyC 界面相保持层状结构，且具有较高的裂纹偏转，裂纹愈合能力。

1.4.2 BN 界面相的性质与研究现状

BN 与石墨在晶体结构上具有相似性，使其成为复合材料中理想的界面相选择。当前，BN 界面层的制备主要采用化学气相沉积法，以 BCl_3 或 BF_3 作为硼源， NH_3 作为氮源进行反应合成。但值得注意的是，由于这两种硼源化合物具有较高的化学活性，导致所制备的 BN 界面相中往往含有较多的氧杂质，这可能会影响界面性能的优化。

Miao 等人^[83]采用溶胶凝胶和火花等离子烧结（SPS）相结合的方法制备了 BN 包裹碳纤维的 $\text{ZrB}_2/\text{SiBCN}$ 复合材料，研究了含 BN 界面相的碳纤维对复合材料的热冲击和力学性能影响。结果表明：添加含 BN 界面相的碳纤维后复合材料的弯曲强度和弹性模量分别下降至 236 MPa 和 130 GPa，复合材料的断裂韧性提高到 $8.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，且随着抗热扩散系数的增加和热膨胀系数的减小，复合材料的抗热震性能明显增强。

Lv 等人^[84]采用化学气相沉积法（CVI）在 SiC 纤维上制备了 BN 界面相，研究了不同沉积温度对 BN 界面相包覆纤维形貌及拉伸性能的影响。（图 1-11）为不同温度下 BN 的 SEM 图，结果表明：在 900-1200 °C 温度下 BN 界面相致密均匀，沉积温度升高导致生长速率先增后减，呈现非线性变化特征，在 1100 °C 时生长速率达到最高，且拉伸强度逐渐降低，在 1200 °C 时，强度分散度先增大后减小，温度越高，强度损失越明显。

Zhou 等人^[85]采用浸涂法在 SiC 纤维上制备了 BN 界面相，研究了 BN 界面相对 SiC_f/SiC 复合材料的力学性能影响。结果表明：含 BN 界面相的不含 BN 界面相的复合材料的弯曲强度分别为 180 MPa 和 95 MPa，且含 BN 界面相的复合材料表现出明显的韧化断裂行为。

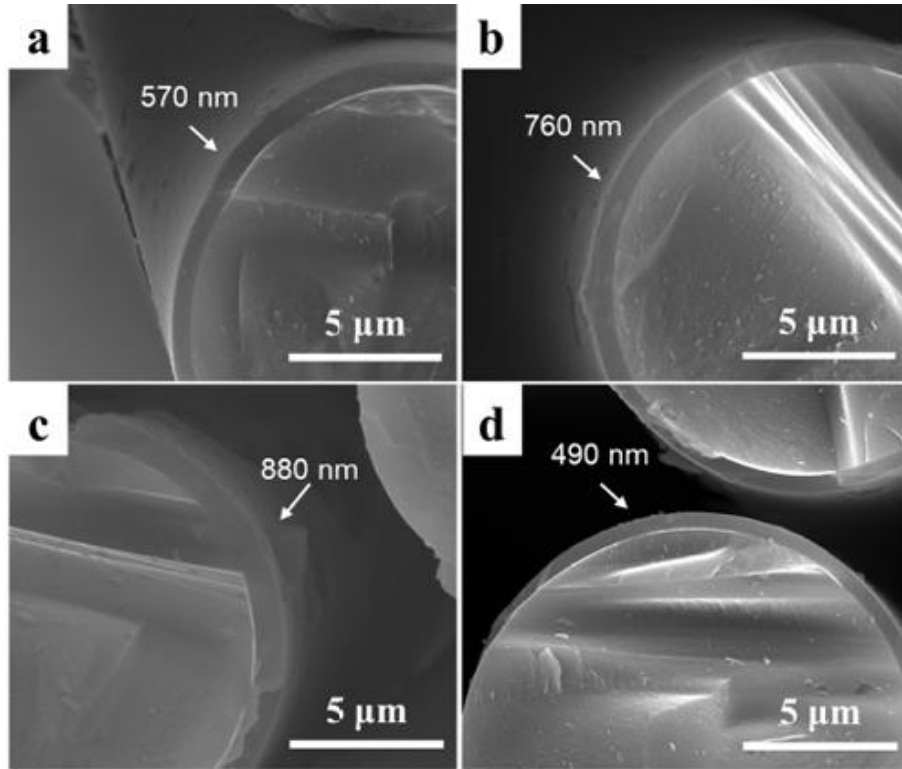


图 1-11 不同温度下 BN 涂层纤维的截面形貌：（a）900 °C；（b）1000 °C；（c）1100 °C；
（d）1200 °C^[84]

1.4.3 LaPO₄ 界面相的性质与研究现状

纤维与基体之间的界面性能是影响复合材料整体性能的关键因素。传统的纤维涂层材料，如碳、氮化硼等，虽然能够在一定程度上改善界面结合，但仍存在高温稳定性差、与基体热膨胀系数不匹配等问题，限制了复合材料的进一步应用。

独居石界面相（LaPO₄），是单斜晶系（空间群 P21/c），熔点（2072 °C）、剪切强度低（ $E=130$ GPa）、硬度相对较低（维氏硬度 HV=5 GPa）^[73]。与常见的氧化物纤维的化学相容性较好，且具有较低的热膨胀系数（ $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ），在高温下能够与多种陶瓷材料稳定存在，常被用于氧化物/氧化物复合材料中的界面相。LaPO₄ 界面相能够维持纤维与基体之间的机械结合，形成弱界面相，在应力作用下，会发生滑移、解离、孪晶等微区塑性变形，能够有效偏转裂纹，提升复合材料力学性能^[86]。

Zhong 等人^[87]研究了 LaPO₄ 界面相的微观形貌以及对 Al₂O₃ 纤维增强陶瓷基复合材料力学性能影响。结果表明：以六水合硝酸镧和磷酸作为前驱体，溶液浓度为 46 g/L，浸渍温度为 25 °C，浸渍时间为 2 h，90 °C 高温烧结，浸渍次数为 5

次时，得到均匀连续覆盖度高的界面相，且界面层厚度为 200 nm 左右。复合材料的密度为 2.73 g/cm^3 ，室温下和 1200°C 下拉伸强度分别为 148.3 MPa 和 129.6 MPa 比不含界面相的复合材料提高了 20.1%和 24.9%。

Liu^[88]采用浸渍烧结法和非均质形核法在 Tyranno ZMI 纤维表面制备了 LaPO_4 界面相， LaPO_4 界面相能一定程度限制 Tyranno ZMI 纤维的高温氧化，降低 50%的 SiO_2 氧化层厚度。

Xu 等人^[89]采用溶液前驱体非均质沉淀法在铝基纤维表面制备了 LaPO_4 界面相（图 1-12）研究了不同前驱体（植酸/柠檬酸）和不同沉积温度（ $35^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$ ）对纤维强度的影响。结果表明：在 90°C 条件下以柠檬酸和植酸为前驱体制备的界面相的界面结合强度比无界面相的复合材料降低了 32.5%和 46.7%。，纤维强度保持分别为 79.4%和 87.2%。

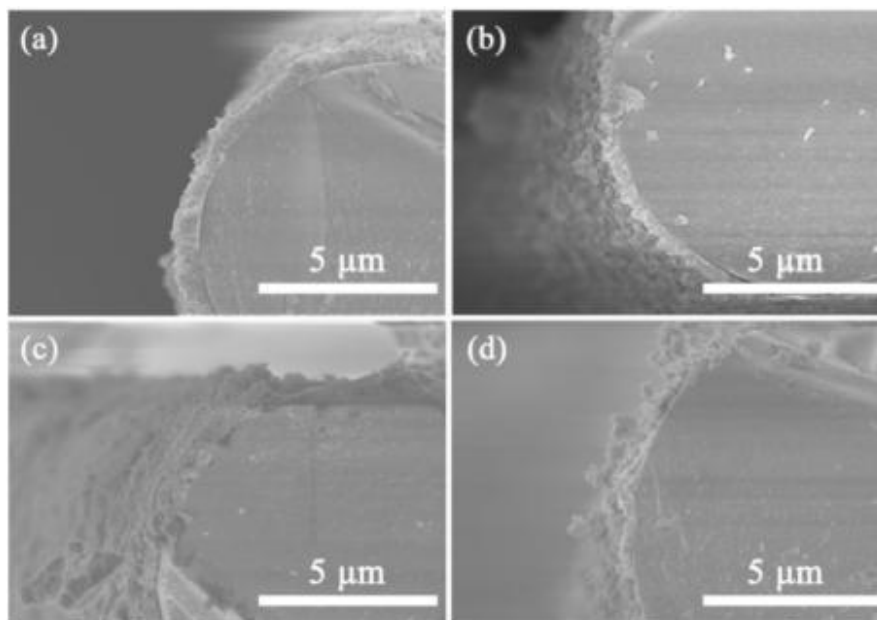


图 1-12 含界面相纤维截面 SEM 图：（a）CA-35；（b）CA-90；（c）PA-35；（d）PA-90^[89]

1.5 主要研究内容

综上所述，在陶瓷基体中引入连续纤维或构筑纤维独石结构均可以有效提高陶瓷的抗损伤容限。纤维独石结构作为一种典型的仿生材料体系，其独特的分级微观结构赋予了优异的裂纹偏转特性。研究表明，与传统的层状结构相比，仿竹材状纤维独石结构展现出更优异的维形稳定性，这主要归因于其特殊的胞体拔出

机制可有效耗散断裂能量，从而显著提升材料的断裂韧性。这种结构特征为设计高性能复合材料提供了新的思路。

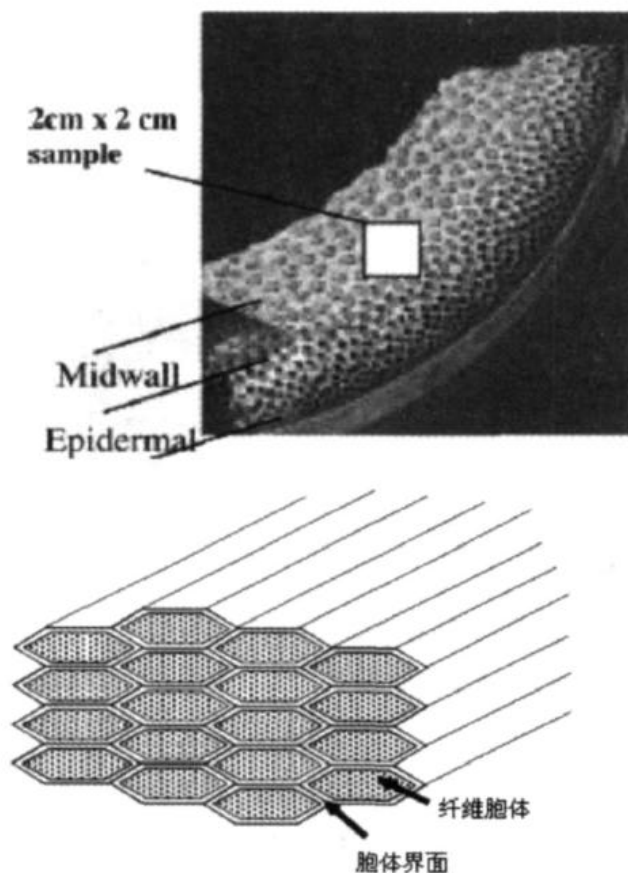


图 1-13 仿生状结构^[90]

本课题通过模仿竹木的天然结构（如图 1-13 所示）构筑纤维独石结构，将氧化铝和 LaPO_4 界面包覆的氧化铝纤维复合构筑纤维独石胞体，以低强、低模的硅氧碳为纤维独石结构界面层，通过调控复合材料微结构和制备工艺参数优化复合材料力学性能。本文的主要研究内容如下：

(1) 采用非匀质沉淀法制备 LaPO_4 界面相，研究前驱体组分、浓度及涂层涂覆次数对 LaPO_4 界面相形貌的影响。

(2) 研究前驱体组分、浓度及涂层涂覆次数对氧化铝纤维的微观形貌及力学性能的影响。

(3) 构筑 $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$ 纤维独石结构，优化微结构和制备工艺，获得高性能的氧化铝基复合材料。

第 2 章 实验原材料及测试方法

2.1 实验原料

本实验采用的氧化铝粉体为采用熔盐法自制的氧化铝晶花。氧化铝纤维 ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{f}}$) 为美国 3M 公司推出的 Nextel610 纤维,其主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其含有低于 1%(质量分数)的 Fe_3O_4 和 SiO_2 ,为单相多晶氧化铝纤维,基本性能如表 2-1 所示。

表 2-1 Nextel610 氧化铝纤维的基础性能

名称	成分	直径 (μm)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	拉伸 强度 (GPa)	拉伸 模量 (GPa)	断裂应变 (%)
Nextel610	99.0% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.7% Fe_3O_4 0.3% SiO_2	10-12	3.90	3.10	380	0.5

本实验通过非均质沉淀法制备 LaPO_4 界面相所需要的材料为硝酸镧、植酸、柠檬酸、通过切割法和浸涂法制备的氧化铝胞体所需要的材料为氟化钾、氟化钠、硫酸铝、磷酸三钠、无水碳酸钠、聚乙烯醇缩丁醛、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、无水乙醇、去离子水,其具体信息如表 2-2 所示。

表 2-2 实验原料及相关信息

原材料名称	纯度 (%)	生产厂家
硝酸镧	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
植酸	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
一水合柠檬酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙酸钙	98%	国药集团化学试剂有限公司
钨酸铵	85-90%	国药集团化学试剂有限公司
氟化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氟化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸铝	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸三钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯醇缩丁醛	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二甲基二甲氧基硅烷	96%	上海阿拉丁科技有限公司
甲基三甲氧基硅烷	97%	上海阿拉丁科技有限公司
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	--	自制

2.2 实验设备

实验中使用到的材料制备和加工设备如表 2-3 所示：

表 2-3 实验中使用的实验设备相关信息

仪器名称	型号	生产厂家
马弗炉	KSL-1700X-A2	合肥晶科材料技术有限公司
磁力搅拌器	DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器	上海李辰邦西仪器科技有限公司
烘箱	LC-101-OB	上海李辰邦西仪器科技有限公司
金刚石线切割机	STX-202A	沈阳科晶自动化设备有限公司
电子天平	YH-M6002	惠州市英衡电子科技有限公司
电子式万能试验机	AGX-X-10 KN	岛津仪器（苏州）有限公司
真空热压烧结炉	GXZT-30-22 Y	安徽晨鑫维克工业科技有限公司

2.3 材料测试表征方法

2.3.1 X 射线衍射分析（XRD）

X 射线衍射法是分析材料的晶体结构、物相组成的重要方法，本文采用德国布鲁克仪器有限公司生产的 D8 FOCUS X 射线衍射仪，如图 2-1 所示，本研究采用 X 射线衍射分析技术对氧化铝纤维、基体及纤维涂层的物相组成进行了系统表征。实验使用 Cu 靶 X 射线衍射仪，其工作参数设置如下：管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，X 射线波长 $\lambda=0.15418$ nm。测试过程中，扫描角度范围设定为 10°至 90°（2 θ ），扫描速率控制在 5 °/min。通过对比标准 PDF 卡片，对样品中各物相的特征衍射峰进行了准确识别和标定，从而获得了材料体系的物相组成信息，为后续性能研究提供了基础数据支撑。



图 2-1 D8 FOCUS X-射线衍射仪

2.3.2 扫描电子显微镜分析（SEM）

扫描电子显微镜基于二次电子发射原理，能够对材料表面及内部微观结构进行高分辨率成像。本研究利用该技术对样品的表面形貌、断面特征以及界面结合情况进行了系统观察。通过调节加速电压和工作距离等参数，获得了不同放大倍数下的微观组织图像，清晰展现了材料的晶粒形貌、孔隙分布以及界面结合状态等微观结构特征。结合能谱分析（EDS）技术，进一步实现了材料微观区域的成分分析，为研究材料结构与性能的关系提供了重要依据。本论文采用日本日立仪器有限公司生产的 Hitachi S-4800 型号的场发射电子显微镜（FE-SEM），如图 2-2 所示，对纤维、粉体、陶瓷的微观形貌进行表征，同时配备的 EDS 能谱分析功能，对界面相的成分进行分析。主要技术参数：加速电压 5.0 kV，二次电子分辨率：1.0 nm（15 kV）；2.0 nm（1 kV）。



图 2-2 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜

2.3.3 TG-DSC 分析

本研究使用 PerkinElmer STA 8000 型同步热分析仪（美国制造）对界面相先驱体在升温过程中的质量变化行为进行了系统研究。如图 2-3 所示，能够同步记录样品在程序控温条件下的热重（TG）和差热（DSC）信号。通过精确控制升温速率和气氛条件，获得了界面相先驱体在热解过程中的质量损失曲线和热效应特征，为确定合适的热处理工艺参数提供了重要依据。这种同步热分析技术能够

有效表征材料在热处理过程中的物理化学变化，是研究先驱体热解行为的重要手段。

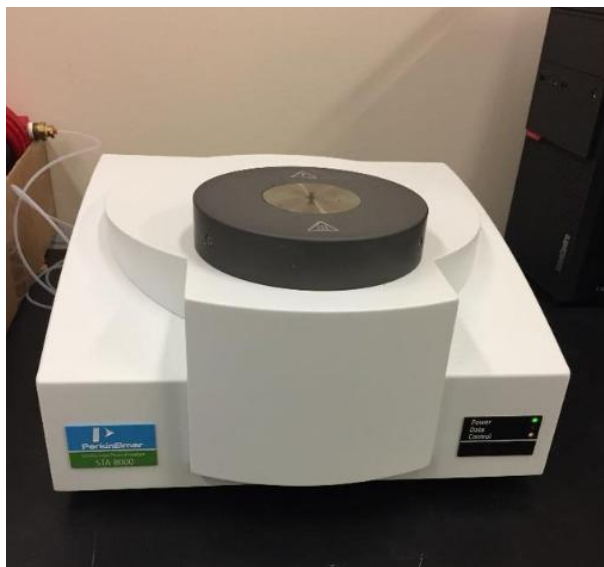


图 2-3 PerkinElmer STA 8000 型同步热分析仪

2.3.4 纤维拉伸强度分析

本研究使用 XQ-1C 型高强高模纤维强伸度仪（上海新纤仪器有限公司）对纤维在拉伸过程中的强度变化行为进行了系统研究。该设备如图 2-4 所示，可测定纤维强度、初始模量和断裂比功的准确值，是研究纤维力学行为的重要手段。



图 2-4 XQ-1C 型纤维强伸度仪

2.3.5 物理性能测试及表征

本研究通过阿基米德排水法测定复合材料的密度（ ρ ）和孔隙率（ P ）参数。实验过程中，使用 YH-M6002 型高精度电子天平进行样品质量测量。根据阿基

米德原理,将样品分别在空气中和浸入已知密度液体中进行称重,记录相关数据。基于公式(2-1)和(2-2)进行密度和孔隙率的计算,其中密度计算公式为样品质量与体积之比,孔隙率则通过理论密度与实际密度的比值确定。这种方法能够准确反映复合材料的致密化程度,为评估材料制备工艺提供了重要参数。

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_{\text{水}} \quad (2-1)$$

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中: ρ -复合材料的实际密度, (g/cm^3);

P-复合材料的孔隙率, (%);

m_1 -复合材料在空气中的质量, (g);

m_2 -复合材料吸水后的质量, (g);

m_3 -复合材料在水中悬浮时的质量, (g)。

2.3.6 力学性能分析

(1) 弯曲强度

按照三点弯曲测试标准,将制备的复合材料利用金刚石线切割机切割成尺寸为 $2 \times 2 \times 22 \text{ mm}^3$ 的式样条,对式样进行磨抛处理,为准确评估材料的力学性能,本研究采用标准三点弯曲测试方法^[91]。测试前,对试样边缘进行倒角处理,以消除应力集中效应。实验使用岛津仪器(苏州)有限公司生产的电子万能试验机,设置跨距为 20 mm。为确保测试结果的可靠性,每种材料制备 3-5 个平行试样进行测试,最终结果取平均值。弯曲强度(σ_b)通过公式(2-3)计算得出,该公式综合考虑了试样尺寸、跨距以及最大载荷等参数,能够准确反映材料的抗弯性能。这种测试方法有效降低了实验误差,为材料性能评价提供了可靠的数据支持。

$$\sigma_b = \frac{3P_f L}{2h^2 w} \quad (2-3)$$

式中 P_f -试样断裂时最大载荷, N;

L-三点弯曲试样跨距, mm;

h-试样高度, mm;

w-试样宽度, mm。

(2) 断裂韧性

采用单边切口梁法测量试样的断裂韧性，首先将复合材料加工成标准试样，尺寸为 $2 \times 2 \times 22 \text{ mm}^3$ 。随后，在试样中部预制切口，切口深度为 2 mm ，宽度控制在 0.3 mm 。测试时设置跨距为 20 mm ，压头以 0.05 mm/min 的速率匀速加载。为确保实验数据的可靠性，每种材料制备 3-5 个平行试样进行测试，最终结果取平均值。这种标准化的试样制备和测试方法能够有效降低实验误差，提高测试结果的重复性和准确性，为材料断裂性能的评估提供了可靠依据。断裂韧性 K_{IC} 公式 (2-4) 计算。

$$K_{Ic} = Y \cdot \frac{3PL}{2wh^2} \sqrt{a} \quad (2-4)$$

式中：P-试样断裂时最大载荷，N；

L-跨距，mm；

w-试样的宽度，mm；

h-试样的高度，mm；

a-切口的深度，mm。

Y-试样的形状因子，在 $L/h=4$ ， $0 \leq a/h \leq 0.6$ 范围内，其表达式为公式 (2-5)；

$$Y = 1.93 - 3.07 (a/h) + 14.53 (a/h)^2 - 25.11 (a/h)^3 + 25.80 (a/h)^4 \quad (2-5)$$

第 3 章 氧化铝纤维界面相的制备及力学性能研究

3.1 引言

纤维上的界面相是氧化铝基仿生复合材料中不可或缺的一部分，它起到传递载荷及保护纤维等关键作用。合适的界面相能够提升复合材料的性能。本文选取磷酸镧具有优异性能的界面相，本章以硝酸镧为镧源、以植酸为磷源、以柠檬酸为螯合剂，采用非均质沉淀法在氧化铝纤维表面制备了磷酸镧界面相，探究了不同 La:P:CA（柠檬酸）原子比的前驱体和不同浓度的前驱体以及先驱体涂覆次数对纤维表面和断口形貌以及纤维拉伸强度的影响。本研究着重探讨了界面相对氧化铝纤维单丝拉伸性能的作用机制。通过系统实验，揭示了前驱体特性与纤维力学性能之间的内在关联，明确了前驱体种类、含量及处理工艺对纤维性能的影响规律。研究结果表明，界面相的优化能够显著改善纤维的应力传递效率和承载能力。这些发现为后续复合材料中界面相的选择和设计提供了理论依据和实验支撑，对提升复合材料整体性能具有重要指导意义。

3.2 氧化铝纤维原丝的处理

对于本课题的研究，对氧化铝纤维的拉伸强度有很高的需求，由于陶瓷本征脆性的特点，材料断裂模式表现出脆性断裂，然而当纤维引入后发生的纤维桥联则能够减少裂纹的扩展，提高材料的韧性，因此纤维的轴向拉应力强度决定了纤维增韧效果的优劣。对比 Nextel 系列纤维，如表 3-1 所示发现，Nextel 610 具有较高的拉伸强度，所以本实验采用 Nextel 610 纤维作为实验的原材料。

表 3-1 不同系列的氧化铝纤维的优缺点

氧化铝纤维	优点	缺点
Nextel 610	单相纤维 高拉伸强度：3.1（GPa）	机械性能受温度的影响大
Nextel 720	高稳定性 机械性能不受温度的显著影响	两相纤维 低拉伸强度：2.1（GPa）

本实验采用美国 3M 公司推出的 Nextel 610 纤维，对氧化铝纤维的断口进行微观形貌分析，如图 3-1 所示，从扫描图中可以看出纤维的致密度高，没有裂纹，

断口几乎为规则圆形，纤维直径大约在 $12\ \mu\text{m}$ 左右。从纤维单丝拉伸强度曲线图 3-2 可以看出纤维的拉伸断裂呈现脆性断裂。

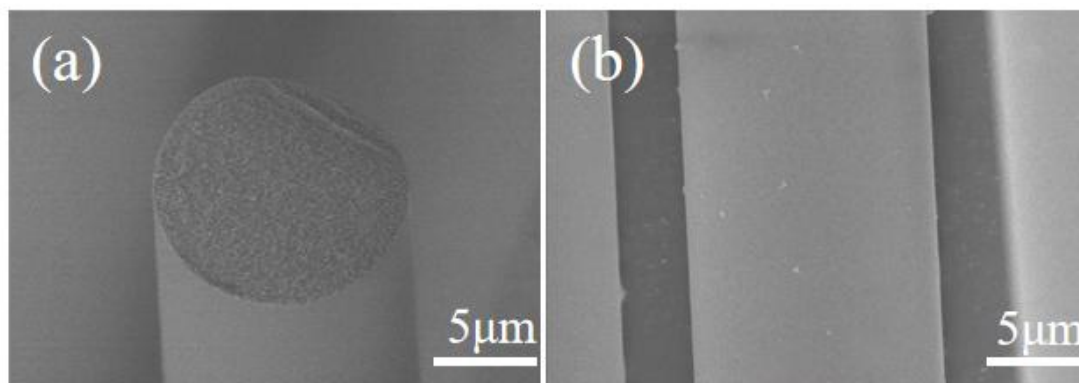


图 3-1 Nextel610 纤维的断口形貌以及表面形貌

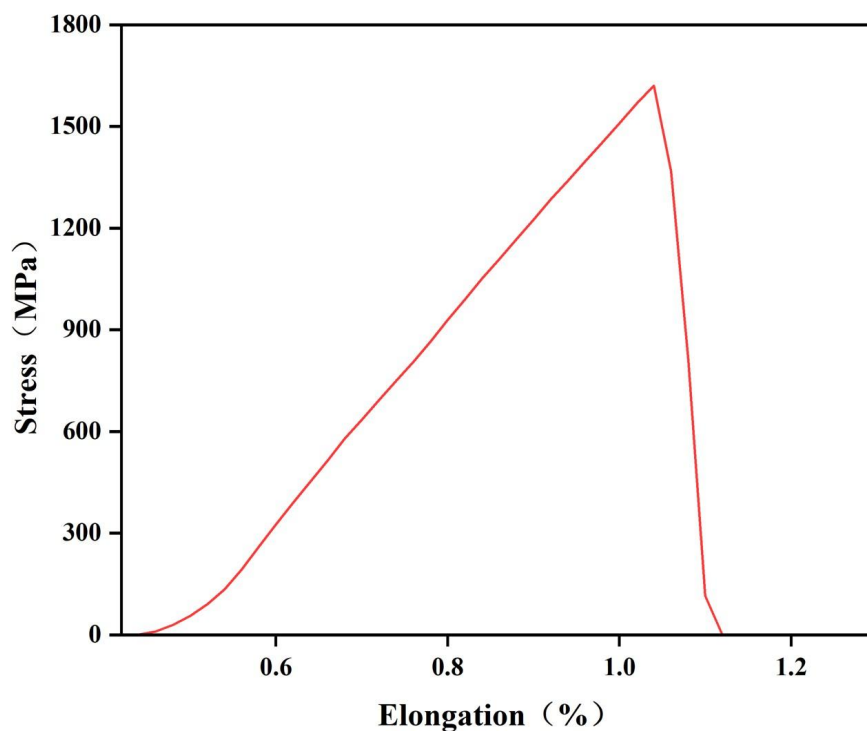


图 3-2 纤维的单丝拉伸曲线

氧化铝纤维在生产过程中会进行上浆处理，是为了保护纤维，防止在生产和运输途中受到损伤，但胶体的存在会导致纤维表面的比面积减少，从而使表面能降低，而且使氧化铝纤维表面因为疏水性导致复合材料时难以与界面相进行结合，因此在使用前需要进行除胶处理，本文通过将氧化铝纤维在马弗炉中进行 $600\ ^\circ\text{C}$

保温 2 h 热处理去除胶体，除胶前后的表面扫描图，如图 3-3 所示。对除胶后的纤维表面进行 EDS 能谱分析，发现纤维表面只有 Al 和 O 原子，具体如图 3-4 和表 3-2 所示。

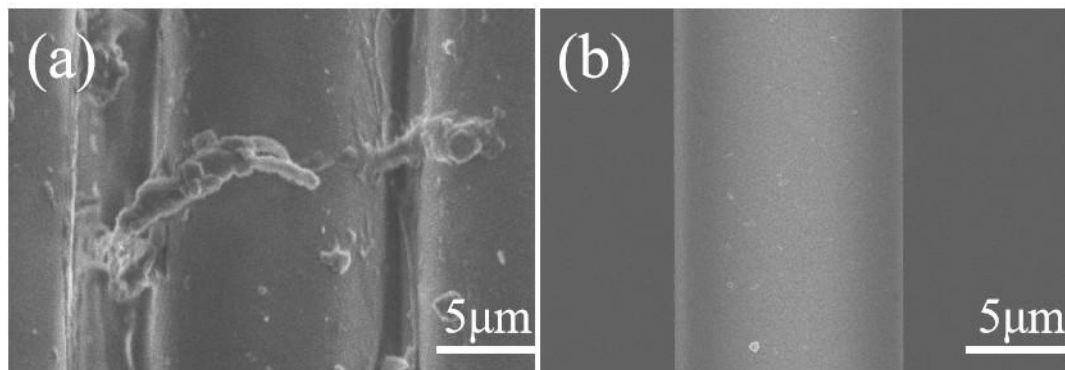


图 3-3 Nextel610 纤维除胶处理前后表面形貌：（a）除胶前；（b）除胶后

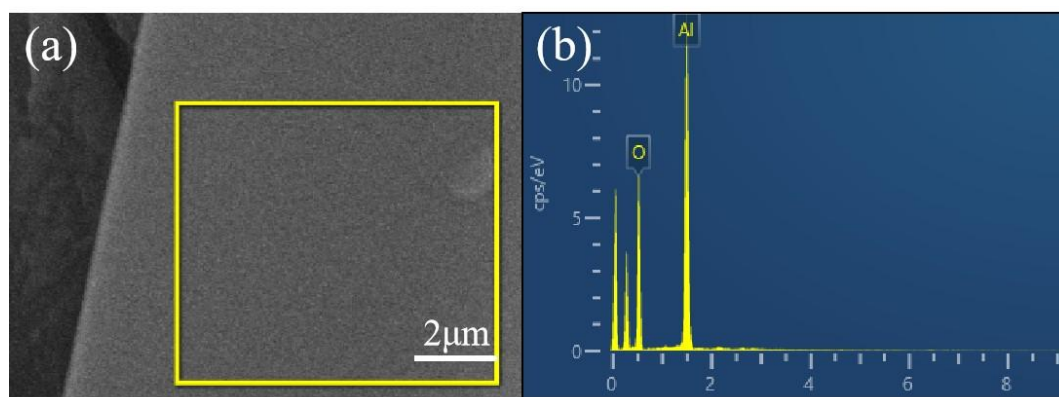


图 3-4 去胶纤维的能谱图

表 3-2 纤维表面元素含量

元素	Wt%	At%
O	48.39	61.26
Al	51.61	38.74

3.3 氧化铝纤维表面 LaPO_4 界面相的制备及形貌调控

磷酸镧先驱体的制备流程以及界面相涂覆过程分别如图 3-5 和 3-6 所示。以硝酸镧（ $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）提供镧源，以植酸（ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6\text{C}_6$ ）提供磷源，以柠檬酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）作为螯合剂。将硝酸镧与植酸置于 5°C 环境下保存 5 min 后取出，按照一定摩尔比称量重量后分别加入 50 mL 的去离子水中搅拌至溶解，再加入柠檬酸于硝酸镧溶液中，搅拌至溶解后混合溶液，并于 90°C 下水浴加热，得到磷酸镧先驱体溶液。

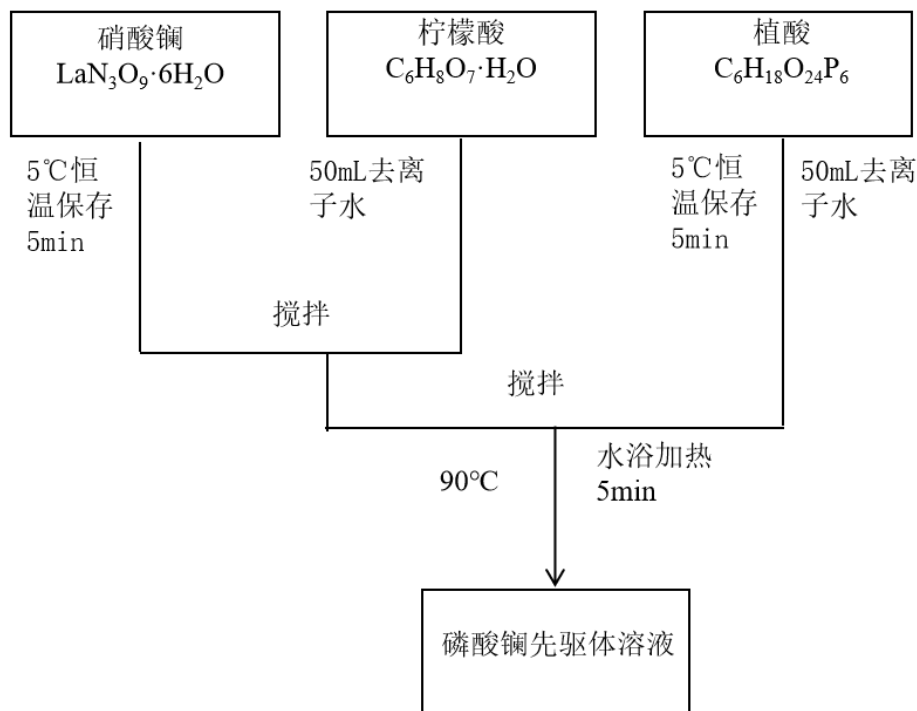


图 3-5 磷酸镧先驱体制备流程图

将进行过除胶处理的氧化铝纤维浸泡在磷酸镧先驱体溶液中，并进行 90 °C 水浴加热，五分钟后取出，将纤维分散后放入烘箱中以 60 °C 烘干 10 min，最后将纤维放入马弗炉中进行 900 °C 保温 1 h 的烧结，最终得到含磷酸镧界面相的氧化铝纤维。

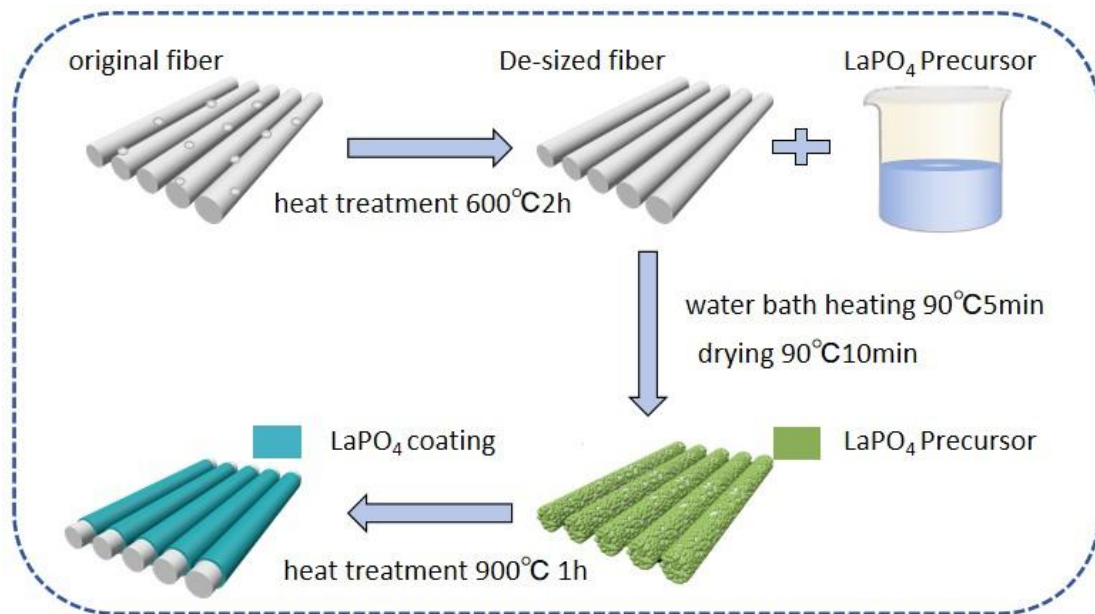


图 3-6 磷酸镧界面相制备流程图

3.3.1 前驱体原料对比对界面相形貌的影响

本小节通过调控前驱体中 La:P:CA（柠檬酸）的摩尔比（1:1:1、1:1:2、1:2:2、1:2:5、1:1:10），探究不同比例条件下纤维界面相的物相成分和微观形貌变化规律。

将不同配比的前驱体在 900 °C 下烘干煅烧后获得粉体的 X 射线衍射图谱。如图 3-7 所示，La:P:CA 分别为 1:1:1 和 1:1:2 的煅烧产物 XRD 图谱对应的衍射峰主要为单斜晶型的含氧磷酸镧（ La_3PO_7 ），有研究指出磷稀土矿可随着烧结温度升高转变为独居石，本文中没有进行研究。La:P:CA 比例为 1:2:2、1:2:5、1:1:10 的煅烧产物 XRD 图谱对应的衍射峰均为单斜晶型的镧磷酸盐（ LaPO_4 ），其中以 1:2:2 的半宽峰最小，峰强最高，表明结晶度较高，然而过高的结晶度可能会导致涂层内部裂纹的加宽以及涂层与纤维之间的残余应力增加，这也可能是下文 1:2:2 纤维强度下降最为明显的原因之一。1:1:10 在 $2\theta=25^\circ$ 左右出现轻微的峰位移，这种现象可能是因为过量的 CA，导致在 LaPO_4 晶格中引起了微应变。

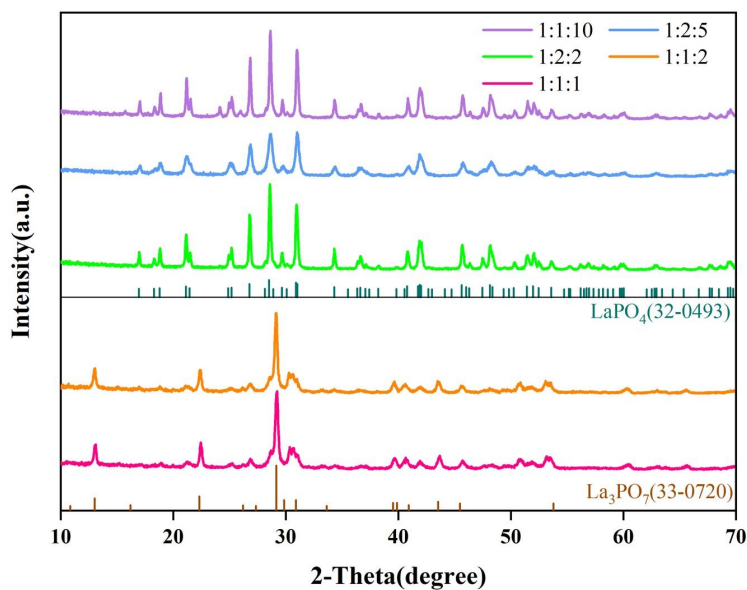


图 3-7 不同比例前驱体 900 °C 煅烧后粉体的 XRD 图谱

图 3-8 为不同比例前驱体的 DSC 结果。从图中可以发现，La:P:CA 比例为 1:1:1 和 1:1:2 的前驱体在 100~200 °C 之间出现的吸热峰，这对应于 La_3PO_7 脱去物理吸附的水的过程。结合图 3-9 所示的不同比例前驱体的 TGA 曲线可以发现，两种前驱体的重量损失分别在 32% 和 24% 左右。与 La:P:CA 比例 1:1:1 前驱体不

同的是, La:P:CA 比例为 1:1:2 的前驱体在 400~600 °C 之间出现吸热峰, 其对应着柠檬酸的分解, 重量损失在 10.3% 左右。此外在 600~900 °C 之间, 1:1:1、1:1:2 的前驱体也分别有着小重量的损失, 分别为 6.0% 和 3.6%。分析认为是高温阶段的失重归因于: 前驱体在结晶的过程中, 颗粒内部残留的硝酸根和柠檬酸分解的气体产物被困在涂层内部气孔中未能即使逃逸, 然后随着温度的升高, 气体分子在气孔内部运动剧烈, 最终孔内气压高于外界气压, 气体逃逸造成。

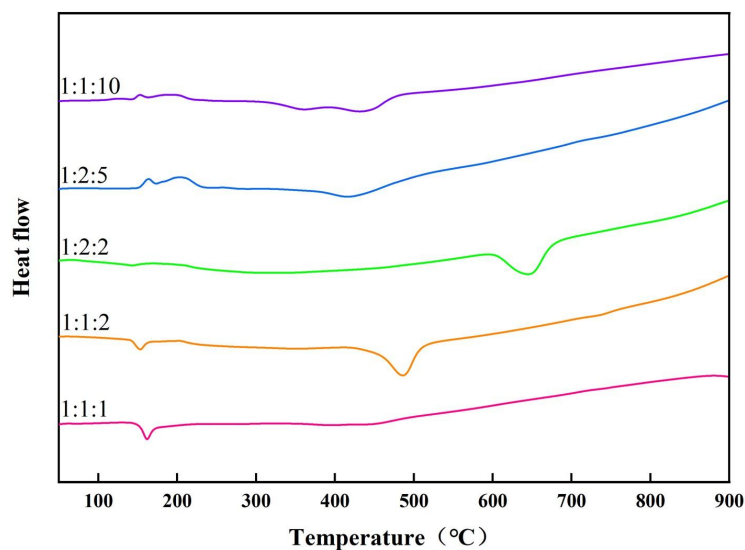


图 3-8 不同比例前驱体的 DSC 图

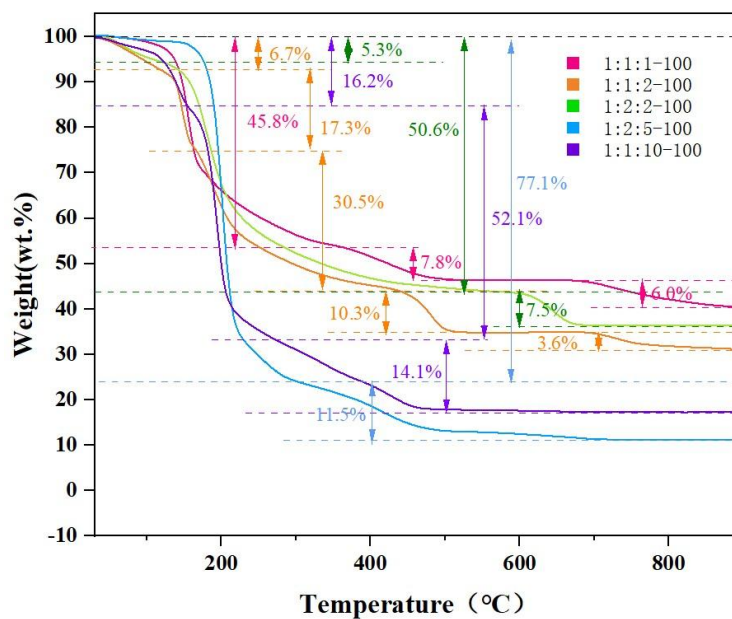


图 3-9 不同比例前驱体的 TGA 图

结合 DSC/TGA 图发现, La:P:CA 比例为 1:2:2、1:2:5、1:1:10 的三种前驱体在 200 °C 左右均已完成脱水反应, 损失重量分别为 32%、40%和 55%。此外三种比例 (1:2:2、1:2:5、1:1:10) 的前驱体在 300~700 °C 之间的吸热峰均对应着柠檬酸以及硝酸根的分解反应, 重量损失分别为 7.5%、11.5%和 14.1%。

图 3-10 是表面包覆界面相的纤维的 EDS 分析结果, 结合表 3-3 纤维表面的元素含量分析, Al 原子和 O 原子的原子百分比超过了 2:3 的比例, 与 Al_2O_3 的化学元素计量比相比氧原子过量; La 和 P 的原子比接近 1:1, 可以确定已经成功在氧化铝纤维上制备出了 LaPO_4 界面相。

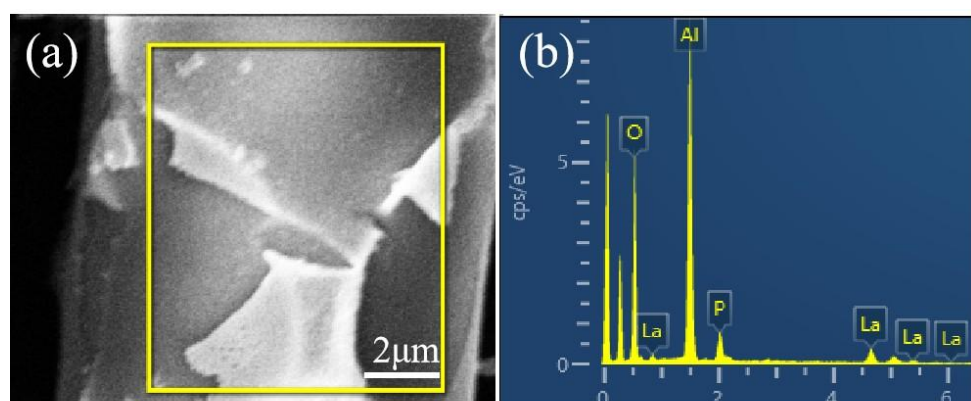


图 3-10 磷酸镧纤维能谱图

表 3-3 磷酸镧界面相纤维表面元素含量

元素	Wt%	At%
O	38.27	57.57
Al	40.41	36.04
P	4.48	3.48
La	16.84	2.92

在研究前驱体比例的影响时, 为减少其他因素影响, 将前驱体浓度统一在 300g/L 来进行实验。图 3-11 是采用 La:P:CA 比例 1:1:1 的前驱体制备的纤维界面相表面及断口的显微结构。从图 3-11 (a) 和 (b) 可以看出, 纤维表面已包覆上致密的磷酸镧界面相。这是因为添加了柠檬酸作为螯合剂, 柠檬酸会优先吸附在高自由能的 (001) 晶面上, 降低这一基面的自由能, 抑制了晶粒沿 c 轴生长, 由 DSC 曲线可知柠檬酸会在 300~700 °C 下进行分解, 待柠檬酸全部分解完后, 抑制晶粒沿 c 轴方向生长的控制力减弱, 晶粒重新恢复沿 c 轴生长的趋势, 此时颗粒会出现短柱状的形貌。相较于无柠檬酸的前驱体生成的针状的磷酸镧颗粒, 短柱状颗粒之间相互结合更为紧密, 高温下涂层能实现更高的致密化。此外, 从

3-11 (a) 的低倍率下发现, 无论是纤维单独分散区域还是纤维堆积的区域, 纤维表面都吸附着由大量的磷酸镧颗粒团聚而成的大颗粒。这是因为前驱体溶液中低 CA 比例会导致非均匀沉淀时反应发生过快, 即使在低温条件下, 非匀质沉淀反应速率也较快, 溶液中离子和分子基团将不再倾向于迁移在纤维表面形成沉淀, 而是沿着较短的路径迁移后形成沉淀, 随后这些沉淀附近的离子和分子将以这些沉淀物为新核形成新的沉淀物。

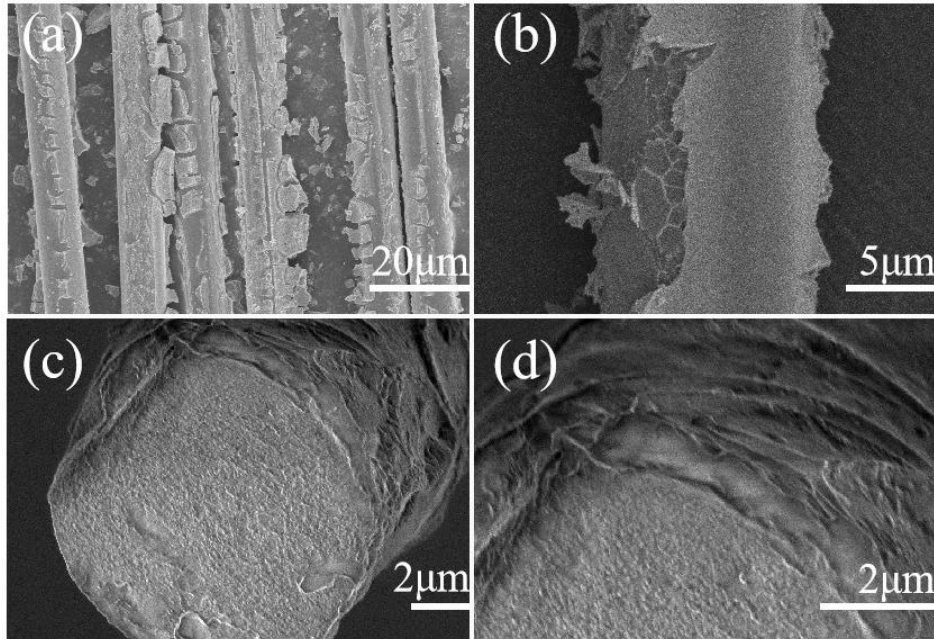


图 3-11 1:1:1-300g/L 纤维 SEM 图: (a) 低倍下纤维表面形貌; (b) 高倍下纤维表面形貌;
(c) 低倍下纤维断口形貌; (d) 高倍下纤维断口形貌

图 3-12 是 La:P:CA 前驱体比例为 1:1:2 的前驱体制备的纤维表面界面相微结构以及纤维断口形貌。由图 3-12 (a) 中发现纤维表面形貌上出现微小气孔, 造成此种现象的原因正如上文所说, 柠檬酸分解后产生的气体残留在纤维和涂层之间的界面处, 随着温度的升高, 气体没有通道能够逃出, 产生的残余应力最终在涂层受损处形成气孔, 随着残余应力的积累, 最终从气孔处形成裂纹贯穿纤维(图 3-12 (b))。由于磷酸镧界面相自身强度较低, 在载荷作用下颗粒本身就容易断裂, 又因为其与基体和纤维都处于弱结合的状态, 在受到外加应力下, 弱界面处最先容易形成微开裂, 这也是磷酸镧界面相的增强机制。因此在制备界面相时要尽量保证涂层的完整性, 才能在复合材料中发挥出理想效果。

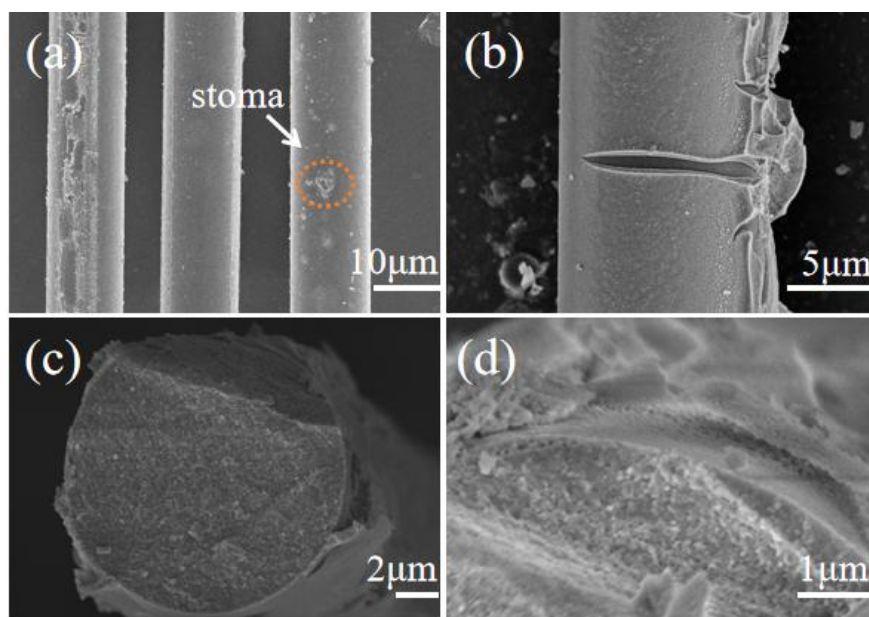


图 3-12 1:1:2-300g/L 纤维 SEM 图：（a）低倍下纤维表面形貌；（b）高倍下纤维表面形貌；
（c）低倍下纤维断口形貌；（d）高倍下纤维断口形貌

图 3-13 为 La:P:CA 比例为 1:1:10 的前驱体制备的纤维表面以及断口的微观形貌。通过与图 3-12 和 3-13 对比可知，随着在前驱体中柠檬酸比例的增加，纤维表面出现更多的气泡鼓包、鼓包破裂后留下的气孔以及环绕纤维的裂纹（图 3-13（b））。

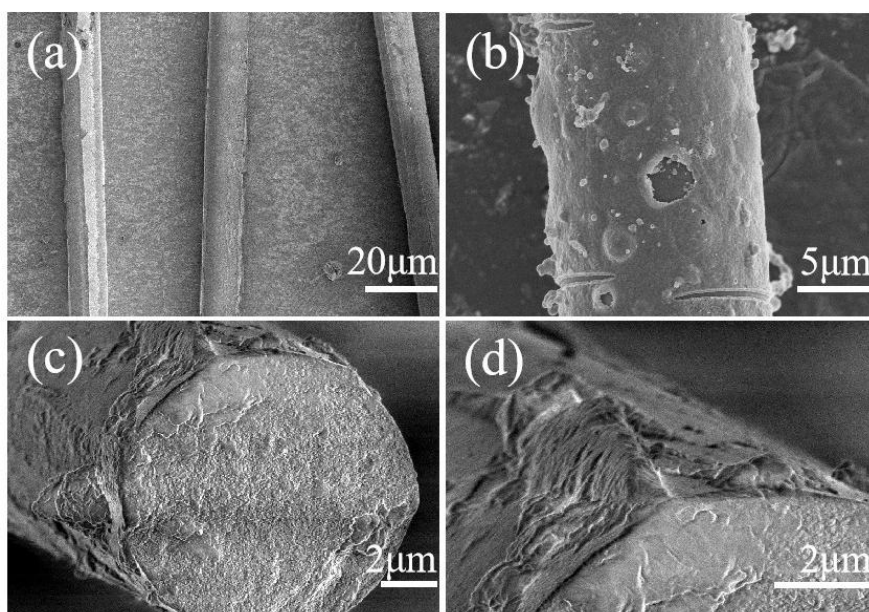


图 3-13 1:1:10-300g/L 纤维 SEM 图：（a）低倍下纤维表面形貌；（b）高倍下纤维表面形貌；
（c）低倍下纤维断口形貌；（d）高倍下纤维断口形貌

图 3-14 是 La:P:CA 比例为 1:2:2 的前驱体获得的纤维界面相微结构形貌。纤维表面界面相均匀且致密。这是因为前驱体中 P 原子的来源-植酸具有较强的金属螯合能力，是一种少见的金属多齿螯合剂，当大量的植酸与金属原子 La 相遇时，易形成很多螯合环，进一步形成稳定的络合物，最终在纤维表面获得均匀致密的磷酸镧界面相。

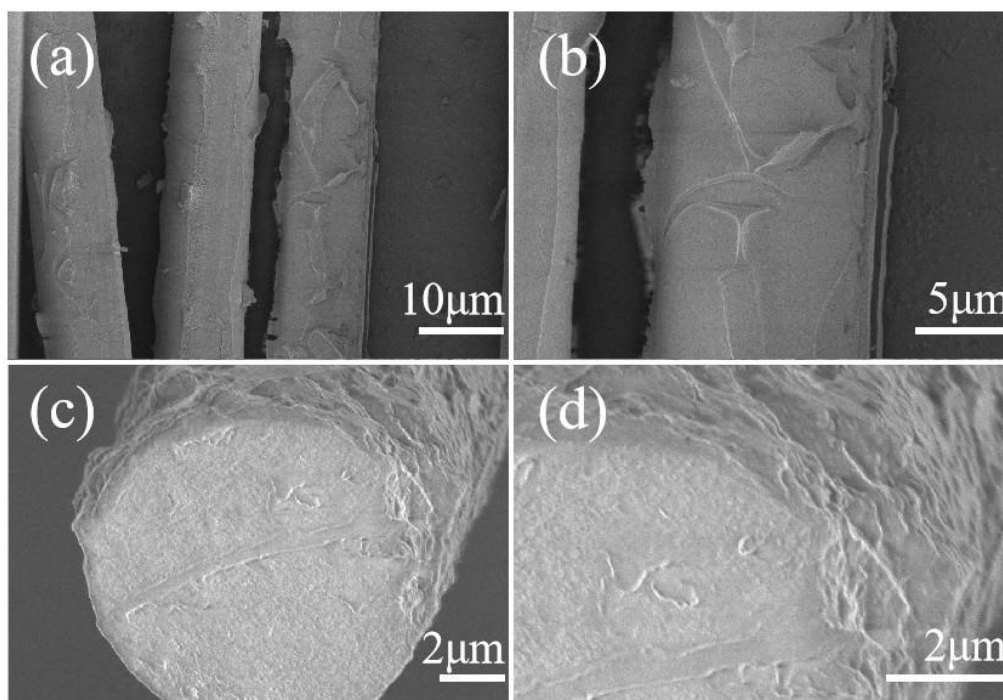


图 3-14 1:2:2-300g/L 纤维 SEM 图：（a）低倍下纤维表面形貌；（b）高倍下纤维表面形貌；
（c）低倍下纤维断口形貌；（d）高倍下纤维断口形貌

在保持前驱体 La:P:CA 摩尔比为 1:2:2 的基础上，本研究进一步将柠檬酸(CA)的添加比例提高至 1:2:5（浓度 300 g/L），所得纤维界面相微观结构如图 3-15 所示。图（a）显示经改性处理的纤维表面已形成完整包覆的界面相，但在局部区域观察到界面层剥离现象。通过图（c）和（d）的纤维断口形貌分析可见，裂纹扩展导致界面相无法实现均匀连续包覆。值得注意的是，这种界面失效现象恰好模拟了复合材料受力时的典型失效机制：当材料承受外部应力时，界面相作为应力传递介质优先发生断裂，从而有效缓冲应力冲击并保护纤维主体结构。

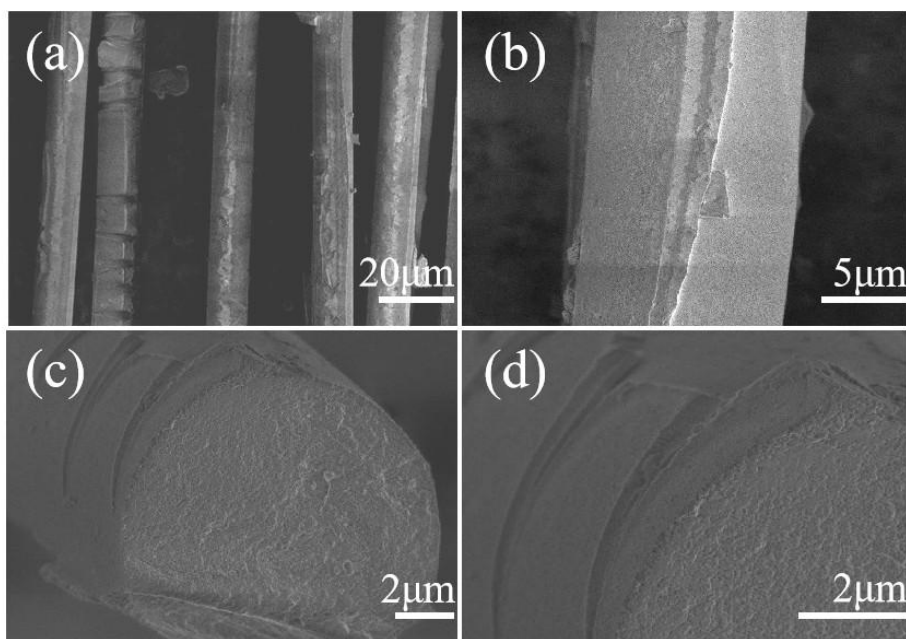


图 3-15 1:2:5-300g/L 纤维 SEM 图：（a）低倍下纤维表面形貌；（b）高倍下纤维表面形貌；
（c）低倍下纤维断口形貌；（d）高倍下纤维断口形貌

3.3.2 前驱体浓度对界面相形貌的影响

为研究前驱体浓度对纤维表面界面相微观形貌的影响，本小节选用上文中界面相形貌较为优异的 La:P:CA 比例为 1:2:2 的前驱体进行实验，分别为 100 g/L、200 g/L、300 g/L、400 g/L 的前驱体涂覆纤维表面制备界面相。图 3-16 为不同浓度前驱体制备的纤维界面相表面形貌。

从图 3-16 中可以发现，四种浓度的前驱体均能对纤维进行包覆。图 3-16（a）显示，前驱体浓度为 100 g/L 制备的纤维表面界面相均匀致密，且没有多余的颗粒堆积。结合纤维断口形貌（图 3-17（b））发现，界面相厚度大约在 100 nm 左右。界面相的厚度是影响界面相增韧效果的重要因素之一，一定厚度的界面相才能承担载荷，在载荷传递时保持纤维的强度不被破坏。随着前驱体浓度增加到 200 g/L 时，界面相沿纤维的轴向和环向方向都均匀包覆（图 3-16（d）和 3-17（d）），界面相存在大量开裂的现象。纤维表面界面相由低浓度的光滑界面转变为粗糙界面。当前驱体浓度增加到 300 g/L 时，纤维表面界面相开裂现象明显缓解，又由粗糙界面转变为光滑界面，致密的界面相均匀包覆纤维。从高倍照片图 3-16（f）纤维开裂部位可以发现，纤维界面相厚度较 200 g/L 前驱体制备的界面相厚度增加。当前驱体浓度增加到 400 g/L 时，纤维表面界面相形貌发生改变，

界面相在纤维表面分段分布，界面相内部裂纹增多，且扩展路线由无规律扩展转变为沿纤维径向轮廓扩展，如图 3-16（g）所示。

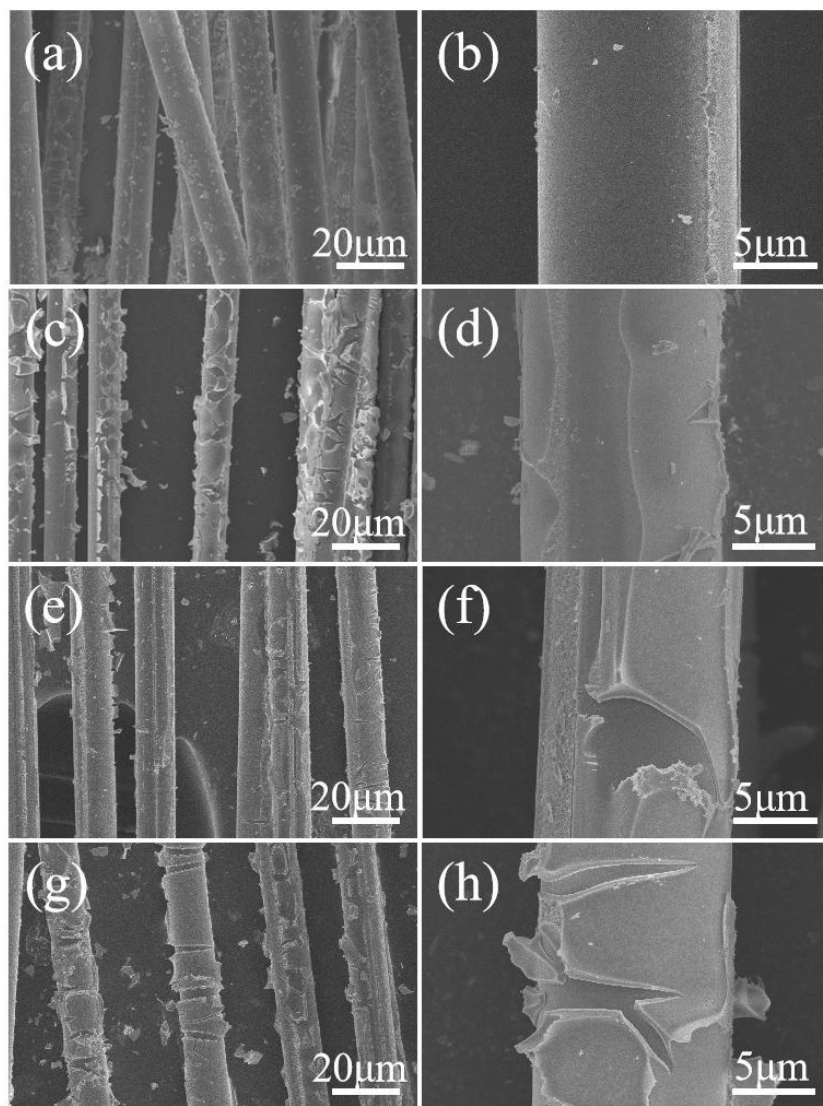


图 3-16 不同浓度的纤维表面形貌：（a）低倍下 100 g/L；（b）高倍下 100 g/L；（c）低倍下 200 g/L；（d）高倍下 200 g/L；（e）低倍下 300 g/L；（f）高倍下 300 g/L；（g）低倍下 400 g/L；（h）高倍下 400 g/L

图 3-17 为采用不同浓度的前驱体制备的纤维界面相断口形貌。从低倍照片可以发现，纤维被界面相完全包覆。低浓度（100 g/L 和 200 g/L）制备的界面相厚度较薄，界面相截面轮廓，与纤维结合较好，未见明显间隙；高浓度前驱体（300 g/L 和 400 g/L）制备的界面相厚度增加，界面相截面轮廓且因二者热膨胀系数差异，界面相与纤维间存在明显间隙。由于采用非均质沉淀法在氧化铝纤维表面制

备界面相，从四种浓度制备纤维界面相高倍照片可以看出，纤维界面相的厚度分布不是很均匀，在纤维间接触部位磷酸镧沿相邻纤维间间隙轮廓堆积（图 3-17（b））。对比四种浓度制备的界面相，界面相厚度随着浓度的增加逐渐增加。前驱体浓度为 100 g/L 制备的界面相厚度与 200 g/L 前驱体制备的界面相厚度相差较大，分别为 100 nm 和 400 nm。进一步提高前驱体浓度，界面相厚度增加幅度不大，300 g/L 和 400 g/L 的前驱体制备的界面相厚度分别为 400 nm 和 1000 nm。后续 La:P:CA 比例为 1:2:2，浓度为 300 g/L 的前驱体为原料，研究涂覆次数对纤维界面相形貌和纤维力学性能的影响规律。

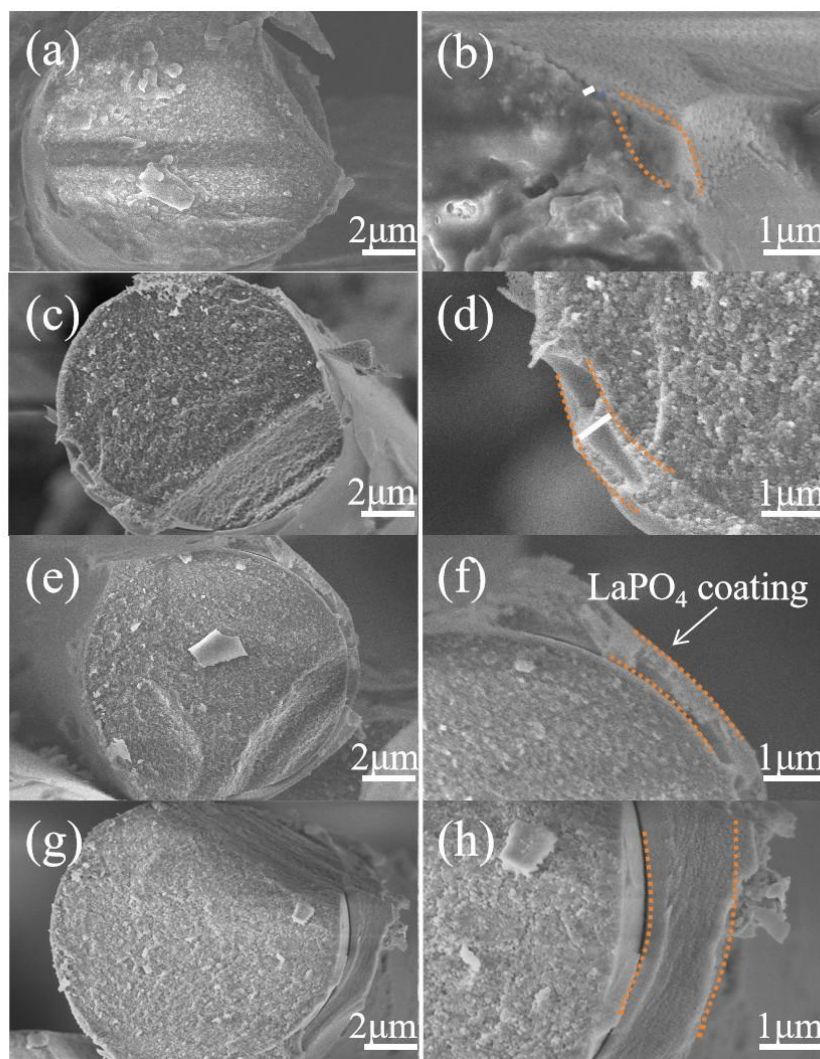


图 3-17 不同浓度的纤维断口形貌：（a）低倍下 100 g/L；（b）高倍下 100 g/L；（c）低倍下 200 g/L；（d）高倍下 200 g/L；（e）低倍下 300 g/L；（f）高倍下 300 g/L；（g）低倍下 400 g/L；（h）高倍下 400 g/L

3.3.3 涂覆次数对界面相形貌的影响

图 3-18 为比例 1:2:2-300 g/L 的前驱体不同涂覆次数制备的纤维界面相形貌：3-18 (a) 和 (b) 为涂覆一次制备的界面相，3-18 (c) 和 (d) 为涂覆两次，3-18 (e) 和 (f) 为涂覆三次制备的界面相。在第一次涂覆过程中，纤维表面和磷酸镧颗粒除了热处理加强结合外，它们之间还存在静电吸引，获得的磷酸镧界面相表面形貌光滑且致密。从第二次涂覆开始，纤维表面已经完全包覆一层磷酸镧界面相，新沉淀生成的磷酸镧颗粒难以吸附在纤维表面，只能与磷酸镧界面相结合，此时容易发生松散堆积，颗粒间的孔洞有利于释放反应气体，能够充分释放界面相内部的应力。随着涂覆次数的增加纤维界面相表面形貌由光滑变得粗糙。涂覆三次制备的界面相表面有大量的块状物（图 3-18 (e)），从高倍照片图 3-18 (f) 可以发现块状物表面存在大量共沉淀反应残留的裂纹，这些裂纹可以促进反应气体的排放。

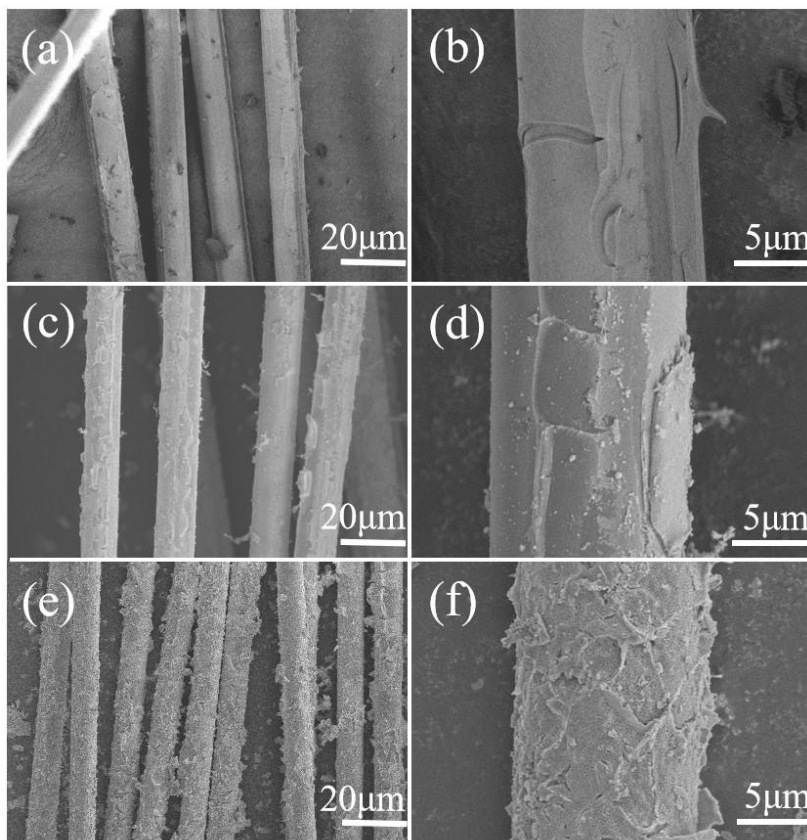


图 3-18 1:2:2-300 g/L 不同涂覆次数的纤维表面形貌：（a）低倍下 1 次；（b）高倍下 1 次；
（c）低倍下 2 次；（d）高倍下 2 次；（e）低倍下 3 次；（f）高倍下 3 次

图 3-19 为 1:2:2-300 g/L 前驱体不同涂覆次数的纤维断口形貌。从图 3-19(b) 中可以发现, 涂覆一次的界面相厚度在 400 nm 左右。从图 3-19(d) 中可以发现, 涂覆两次的界面相厚度在 700 nm 左右。从图 3-19(e) 中可以发现, 涂覆三次的界面相厚度在 1 μm 左右。涂覆次数较少时, 如 3-19(a) 图, 纤维表面界面相相对较平整、均匀。随着涂覆次数上升, 如图 3-19(c) 和 (e), 界面相微观结构变得复杂, 均匀性变差, 可能出现凹凸或层状结构。涂覆次数少时界面相结构相对简单, 随着次数增加, 结构变得复杂, 3-19(d) 中可看到更多不规则形态和层间结构, 3-19(f) 中界面相结构更松散且形态多样。

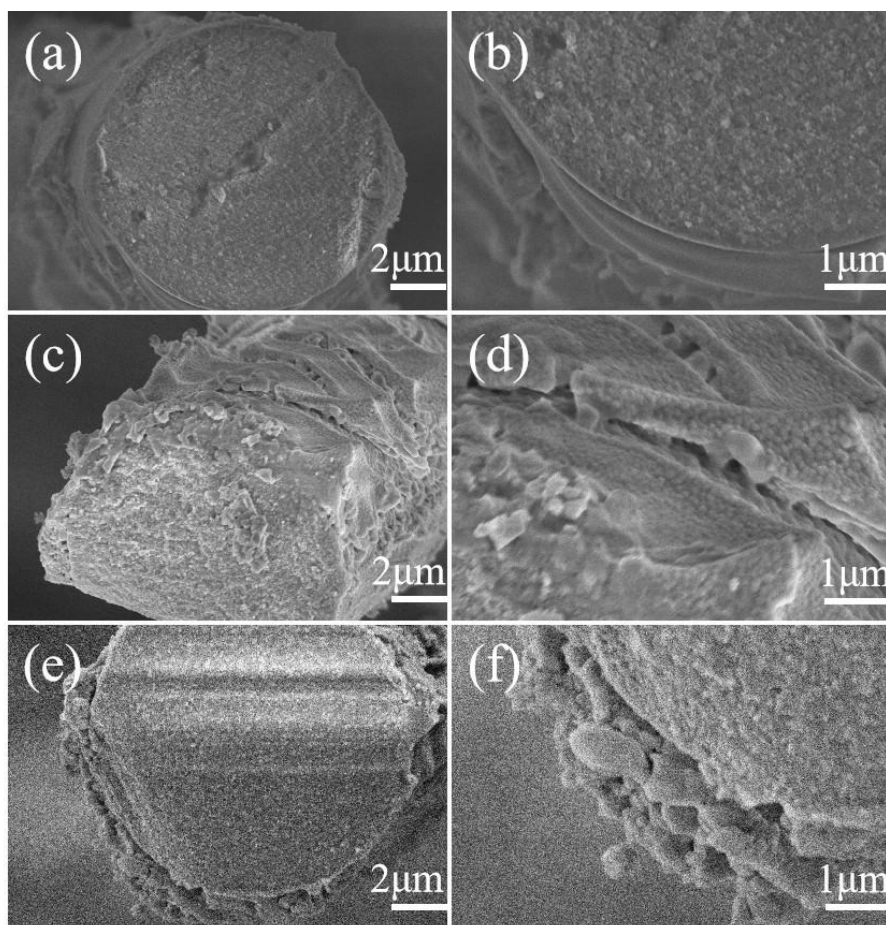


图 3-19 1:2:2-300g/L 不同涂覆次数的纤维截面形貌: (a) 低倍下 1 次; (b) 高倍下 1 次;
(c) 低倍下 2 次; (d) 高倍下 2 次; (e) 低倍下 3 次; (f) 高倍下 3 次

3.4 $\text{LaPO}_4@$ 氧化铝纤维 ($\text{LaPO}_4@$ Asf) 力学性能研究

为了研究不同原料配比和浓度的前驱体对单根纤维强度的影响, 采用 Weibull 统计理论对每组 20 根纤维的拉伸强度进行了分析, 如公式(3-1)所示, 其

中 P_f 是失效概率, σ 是纤维的拉伸强度, L 是样品的标距, L_0 是参考标距 ($L/L_0=1$), σ_0 是特征失效强度, m_σ 是根据纤维的拉伸强度计算的威布尔模量。

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m_\sigma}\right) \quad (3-1)$$

将式(3-1)的两边同时取自然对数两次, 然后进行变换, 即得到公式(3-2),

$$\ln \ln \left[\frac{1}{(1-P_f(v))} \right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (3-2)$$

此时直线的斜率即为 m , 截距为 $-m \ln \sigma_0$ 。利用实验数据进行计算的过程中, 需要先将应力数据按照由小到大的顺序排列, 即 $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots < \sigma_i < \dots < \sigma_{N-1} < \sigma_N$ (N 为样本数量)。由于每个应力 (σ_i) 对应的断裂概率 $P_{fi}(v)$ 未知, 需要对其估计。当 $N > 20$ 时, $P_{fi}(v)$ 可以利用下式估算:

$$P_{fi}(V) = \frac{i-0.5}{N} \quad (3-3)$$

将个参数的氧化铝纤维的单丝拉伸强度结果带入 weibull 分布函数, 以

$\ln \ln \left[\frac{1}{(1-P_f(v))} \right]$ 为纵坐标, $\ln \sigma$ 为横坐标, 在二维坐标上进行拟合, 斜率即为 weibull 模量。

3.4.1 前驱体原料配比对纤维力学性能的影响

在不同前驱体原料配比下, 得到威布尔函数曲线如图 3-20 所示, 从图中可以看出氧化铝纤维强度都满足 weibull 线性分布, 如果继续增加实验的数量, 这种线性趋势将更为明显。纤维的威布尔模量如表 3-4 所示。在 600°C 下除胶后, 纤维的威布尔模量 $m=4.5$ 。在 300 g/L 的条件下, 1:1:1 纤维的威布尔模量 $m=4.6$, 1:1:2 纤维的威布尔模量 $m=3.3$, 1:1:2 纤维的威布尔模量 $m=4.9$, 1:2:5 纤维的威布尔模量 $m=3.0$, 1:1:10 纤维的威布尔模量 $m=2.7$ 。威布尔模量的高低决定了其拉伸强度的离散性, 数值越高表明其强度越稳定。

研究表明, 一般脆性玻璃的 weibull 系数小于 5, 工程陶瓷如 Al_2O_3 的 weibull 系数在 5-10 之间, 金属 Al 的 weibull 系数在 90-100。分析数据发现除胶后的氧化铝纤维 weibull 系数较小。对含界面相纤维的 weibull 模量进行分析, 发现界面相的引入都一定程度的降低了纤维强度的稳定性, 而且此种趋势与上文中分析的

与 CA 的添加量有关，其中以 1:2:2-300 的 weibull 模量最高，表明此条件下纤维强度最为稳定。

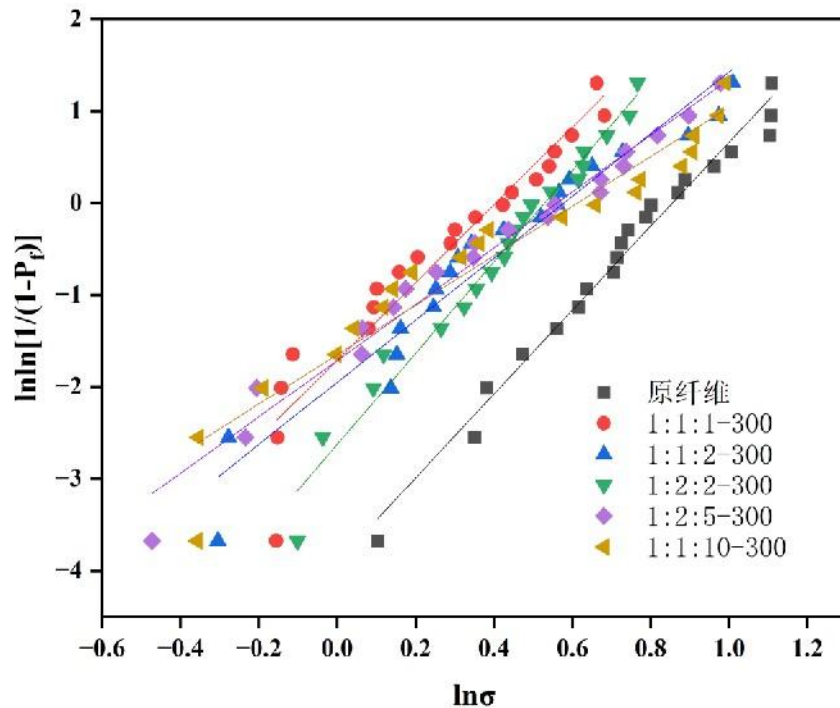


图 3-20 不同原料配比的纤维 weibull 函数图

表 3-4 不同原料配比的纤维 weibull 模量

样品	mσ
原纤维	4.5
1:1:1-300	4.2
1:1:2-300	3.3
1:2:2-300	4.9
1:2:5-300	3.0
1:1:10-300	2.7

图 3-21 为 300 g/L 下不同原料配比的纤维拉伸强度图，除胶后的氧化铝纤维平均单丝拉伸强度为 2.4 GPa，1:1:1 的单丝拉伸强度为 2.6 GPa，1:1:2 的单丝拉伸强度为 2.5 GPa，1:2:2 的单丝拉伸强度为 1.1 GPa，1:2:5 的单丝拉伸强度为 1.1，1:1:10 的单丝拉伸强度为 3.1 GPa。其中纤维强度的提升是因为随着界面相的引入，纤维和界面相的整体厚度增加，复合纤维的抗拉应力提升。部分纤维强度降低，这与上文中界面相的形貌有关，包覆致密的界面相中残留的气体会导致应力腐蚀，造成纤维缺陷增多，使纤维强度下降，另外在多次制备界面相的过程中，纤维受到外力或者环境因素的影响也会造成强度的下降^[92]。然而尽管纤维受到了不同程度的损伤而损失了部分力学强度，但是在本实验中所有引入界面相后的纤维均达到了制备复合材料所需的强度。

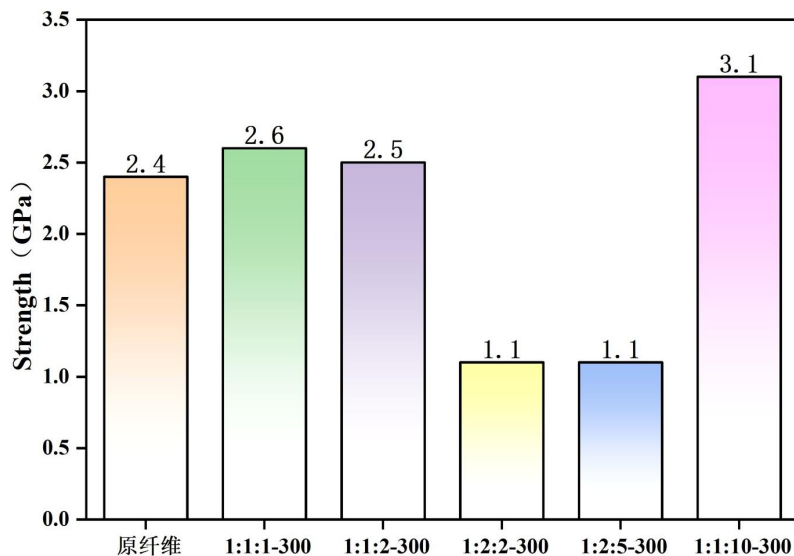


图 3-21 不同原料配比的纤维拉伸强度

3.4.2 前驱体浓度对纤维力学性能的影响

在不同前驱体浓度下，得到威布尔函数曲线如图 3-22 所示，从图中可以看出氧化铝纤维强度都满足 weibull 线性分布。纤维的威布尔模量如表 3-5 所示。在 La:P:CA 比例为 1:2:2 的前驱体条件下，前驱体浓度为 100 g/L 的纤维的威布尔模量 $m=4.6$ ，200 g/L 纤维的威布尔模量 $m=3.8$ ，300 g/L 纤维的威布尔模量 $m=4.9$ ，400 g/L 纤维的威布尔模量 $m=2.7$ 。结果表明前驱体浓度在 300 g/L 时纤维强度最为稳定。

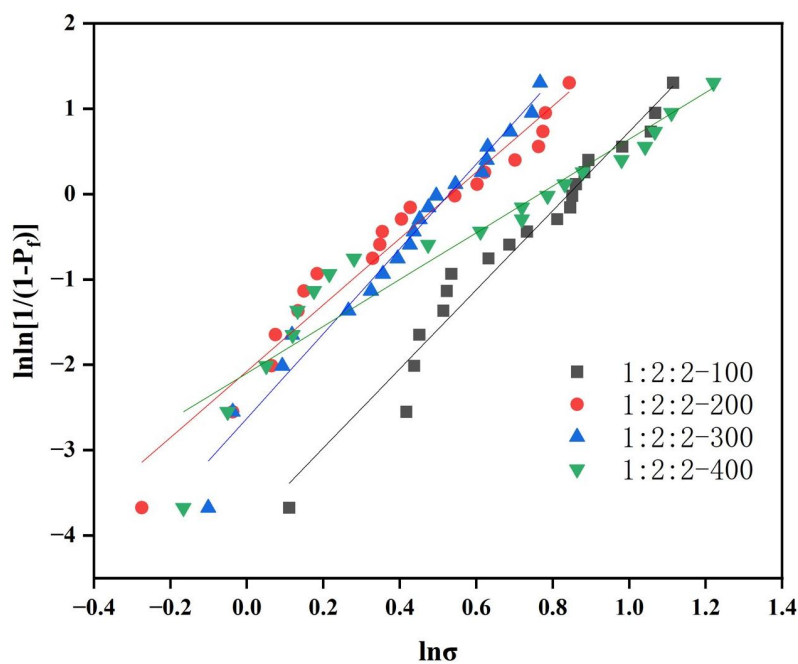


图 3-22 不同前驱体浓度的纤维 weibull 函数图

表 3-5 不同前驱体浓度的纤维 weibull 模量

样品	$m\sigma$
1:2:2-300	4.9
1:2:2-100	4.6
1:2:2-200	3.8
1:2:2-400	2.7

图 3-23 为 La:P:CA 比例为 1:2:2 下不同前驱体浓度的纤维拉伸强度图, 前驱体浓度为 100 g/L 的单丝拉伸强度为 0.9 GPa、前驱体浓度为 200 g/L 的单丝拉伸强度为 1 GPa、前驱体浓度为 300 g/L 的单丝拉伸强度为 1.1 GPa、前驱体浓度为 400 g/L 的单丝拉伸强度为 1.4 GPa。结果表明随着前驱体浓度的增加, 界面相的厚度增加, 纤维的强度逐步提升。结合纤维强度的稳定性, 从而得出当前驱体浓度为 300 g/L 时, 综合强度与稳定性最优。

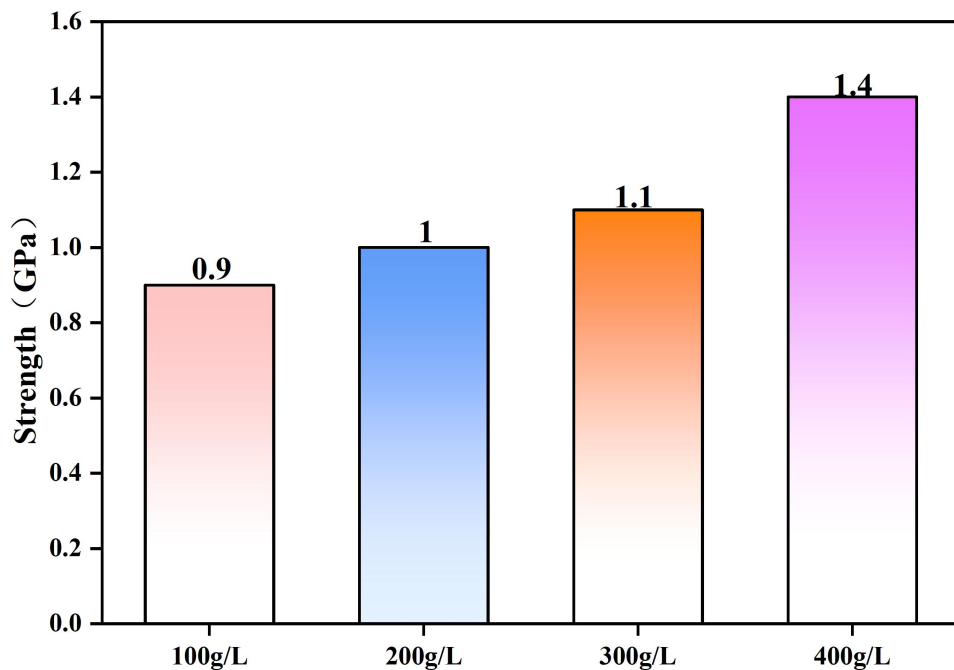


图 3-23 不同前驱体浓度的纤维拉伸强度

3.4.3 涂覆次数对纤维力学性能的影响

在不同涂覆次数下, 得到威布尔函数曲线如图 3-24 所示, 从图中可以看出氧化铝纤维强度都满足 weibull 线性分布。纤维的威布尔模量如表 3-5 所示。在前驱体 La:P:CA 比例为 1:2:2 且浓度为 300 g/L 的条件下, 涂覆一次纤维的威布尔模量 $m=4.9$, 涂覆二次纤维的威布尔模量 $m=3.88$, 涂覆三次纤维的威布尔模量 $m=3.5$ 。结果表明随着涂覆次数的增加纤维强度的稳定性下降。

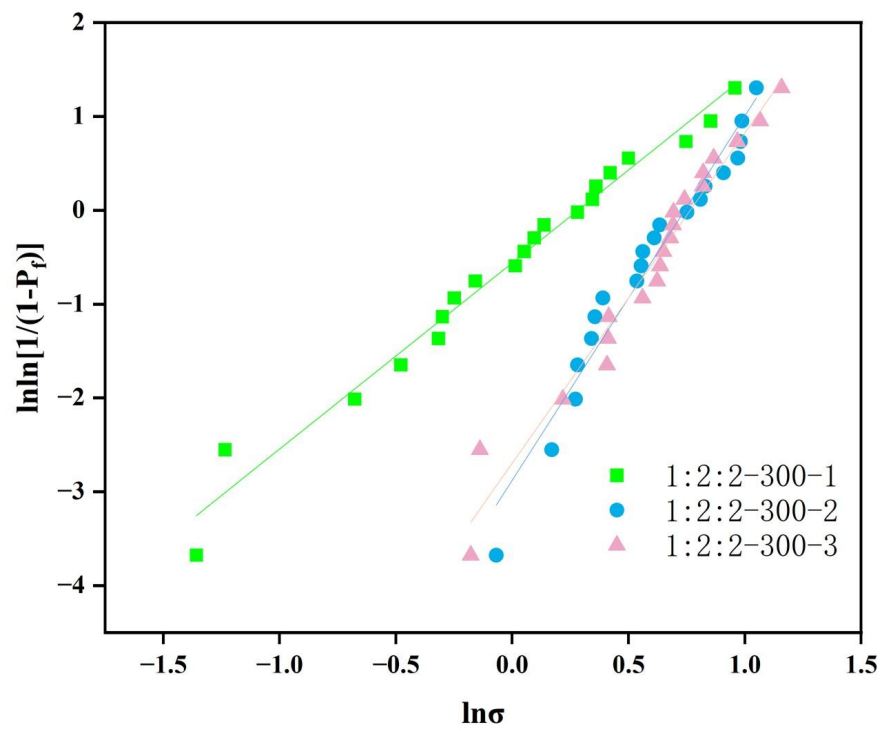


图 3-24 不同涂覆次数的纤维 weibull 函数图

表 3-5 不同涂覆次数的纤维 weibull 模量

样品	mσ
1:2:2-300-1	4.9
1:2:2-300-2	3.88
1:2:2-300-3	3.5

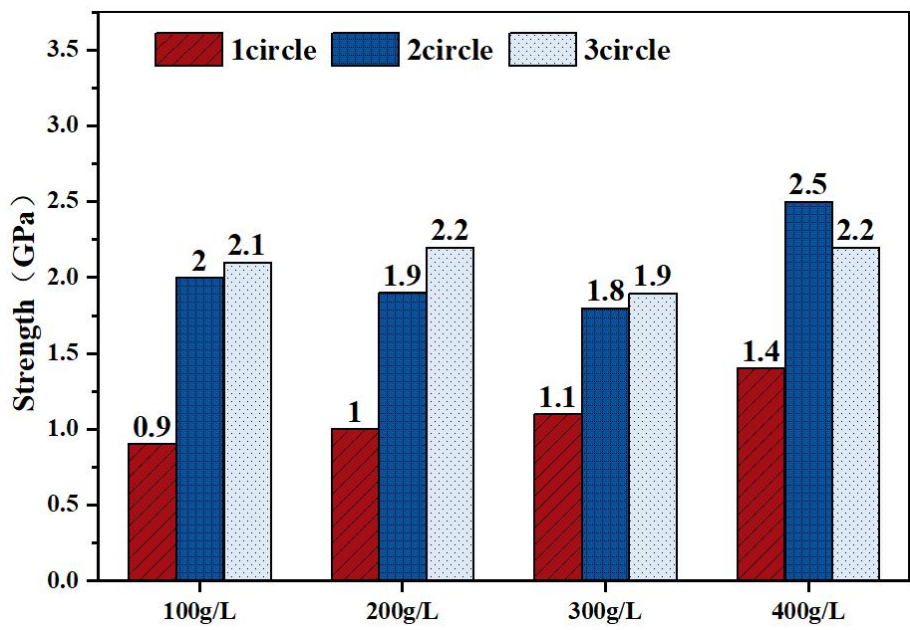


图 3-25 不同前驱体浓度的纤维拉伸强度

图 3-25 为前驱体 La:P:CA 比例为 1:2:2 且各浓度下不同涂覆次数的纤维拉伸强度图。对四种浓度涂覆的样品来说,其纤维单丝拉伸强度基本都随浸渍次数的增加而上升,造成这样现象的原因可能是界面层厚度的增加。其中前驱体浓度为 300 g/L 条件下,涂覆一次的单丝拉伸强度为 1.1 GPa,涂覆二次的单丝拉伸强度为 1.8 GPa,涂覆三次的单丝拉伸强度为 1.9 GPa。

结合上文中研究结果,综合比较后选取 1:2:2-300 g/L 的纤维进行复合材料制备,其纤维单丝拉伸载荷位移曲线如图 3-26 所示。由图可见,载荷-位移曲线呈线性关系,当载荷达最大后纤维被拉伸一段时间才发生脆性断裂,造成此现象的原因可能是因为界面的脱粘,也可能是单丝强度测试仪没有夹紧纤维造成。

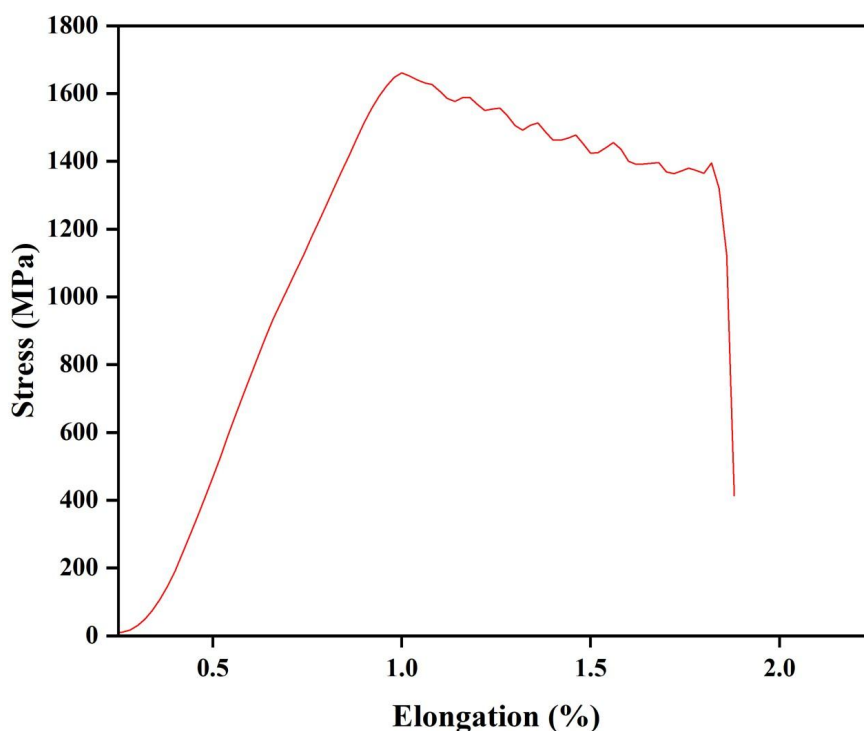


图 3-26 1:2:2-300 g/L 纤维拉伸曲线

3.5 本章小结

(1) 采用非均匀沉淀法在除过胶的氧化铝纤维上制备了 LaPO_4 界面相,在相同浓度下研究了不同前驱体原料 La:P:CA 的比例对纤维形貌和力学性能的影响。结果表明在相同前驱体浓度时当 La:P:CA 比例为 1:2:2 时,纤维表面形貌最均匀致密,此时纤维的平均拉伸强度为 1.1 GPa。

(2) 在前驱体 LA:P:CA 比例为 1:2:2 的基础上研究浓度对纤维表面形貌和力学性能的影响, 结果表明当前驱体浓度在 300 g/L 时纤维表面具有最大且形貌均匀的界面相厚度, 为 400 nm。纤维的平均拉伸强度随着浓度的增加而增加, 在 100 g/L、200 g/L、300 g/L、400 g/L 时分别为 0.9 GPa、1 GPa、1.1 GPa、1.4 GPa。

(3) 在前驱体 LA:P:CA 比例为 1:2:2 浓度为 300 g/L 的基础上研究不同涂覆次数对纤维表面形貌和力学性能的影响, 结果表明随着涂覆次数增加, 界面相厚度及平均拉伸强度随之增加, 1 次, 2 次, 3 次分别为 400 nm、700 nm、1 μ m 和 1.1 GPa、1.8 GPa、1.9 GPa。

第 4 章 氧化铝纤维/氧化铝复合材料的制备及性能研究

4.1 引言

氧化铝纤维增韧氧化铝基复合材料 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) 是在氧化铝陶瓷中引入氧化铝纤维与界面相, 旨在增强材料抵抗裂纹扩展能力, 进而改善陶瓷固有的脆性。但传统第二相增韧手段, 难以彻底转变氧化铝基陶瓷的断裂模式, 氧化铝纤维增韧氧化铝基复合材料依旧面临强度与韧性不匹配的难题。

纤维独石结构是一种仿生复合材料体系, 其设计灵感来源于天然竹木的纤维构造。该结构由连续纤维增强的胞体单元及其界面层构成, 其独特之处在于通过调控胞体与界面层的热膨胀系数差异, 在材料内部引入可控的热残余应力场。这种应力场的存在使得裂纹在扩展过程中产生多重偏折效应, 显著延长了裂纹的传播路径, 从而提高了裂纹扩展的能量耗散效率。这种机制使材料从传统的脆性断裂模式转变为渐进式破坏模式, 显著提升了材料对裂纹损伤的耐受能力。本章以含磷酸镧界面相的氧化铝纤维作第二增韧相, 和本课题组的氧化铝晶花结合作为纤维独石结构中的胞体结构, 再以硅氧碳为胞体界面相构筑纤维独石结构, 最后通过热压烧结法制备出氧化铝基复合材料 ($\text{LaPO}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiOC}$)。本章节主要研究氧化铝晶花的合成温度、胞体尺度、纤维界面相对复合材料显微结构及力学性能的影响。

4.2 氧化铝纤维/氧化铝复合材料仿生结构构筑

4.2.1 氧化铝晶花的制备流程

图 4-1 为氧化铝晶花的制备流程图。首先, 准确称取 $0.23 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$, 将其溶解于 75 mL 去离子水中, 充分搅拌至完全溶解, 制得澄清透明的 a 溶液。随后, 分别称取 $0.1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 0.05 mol KF 、 0.05 mol NaF 和 $0.001 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4$, 将上述试剂依次加入 250 mL 烧杯中, 加入 150 mL 去离子水, 在磁力搅拌器上以 500 rpm 的转速搅拌 30 min , 直至所有试剂完全溶解, 得到均匀的 b 溶液。将 a 溶液以 1 mL/min 的速率缓慢滴加至 b 溶液中, 同时保持磁力搅拌。滴加过程中实时监测溶液 pH 值, 维持在 9-10 范围内。待 a 溶液完全加入后, 继续搅拌反应

2h，直至体系形成稳定的氢氧化铝溶胶-凝胶前驱体。将所得前驱体转移至培养皿中，置于烘箱内进行梯度干燥：先在 50 °C 与干燥 1 h，随后升温至 80 °C 干燥 1 h，最后在 100 °C 下干燥 2 h。将干燥后的前驱体置于玛瑙研钵中，充分研磨至粉末状，过 400 目筛网。最后将粉末置于氧化铝坩埚中，在马弗炉中预定程序进行烧结处理，获得目标产物氧化铝晶花。

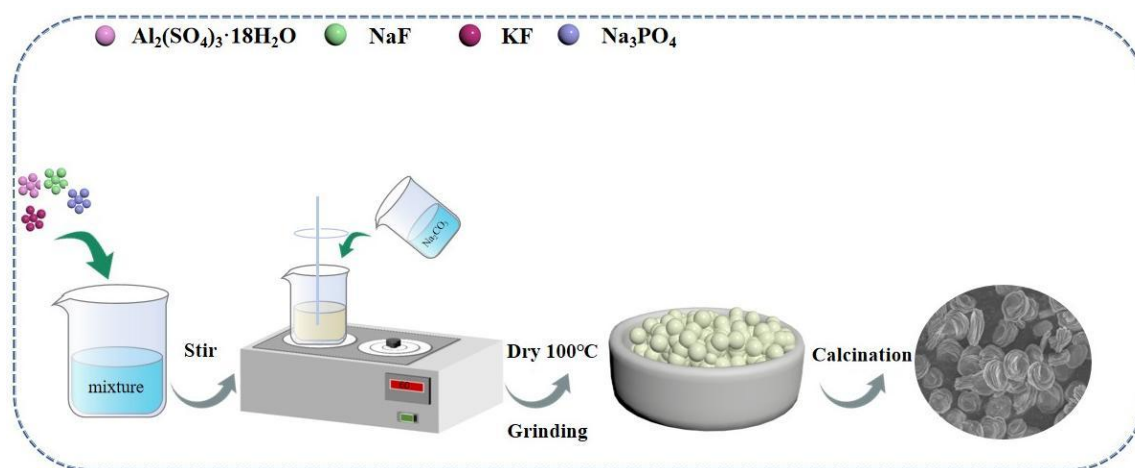


图 4-1 花状氧化铝粉体的制备流程图

图 4-2 展示了 900 °C 煅烧后获得的氧化铝晶花 X 射线衍射 (XRD) 图谱。如图所示，样品在 25.6°, 35.2°, 37.8°, 43.4°, 52.6°, 57.5°, 66.5°, 68.2° 处呈现出一系列特征衍射峰。经与标准卡片 (JCPDS NO.10-0173) 比对，这些衍射峰分别对应于 α - Al_2O_3 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面。衍射峰位置准确，峰型尖锐且对称，未观察到其他杂相衍射峰的存在，表明所制备的花状氧化铝粉体具有纯度高、结晶性良好的特点。此外，通过谢乐公式计算得到样品的平均晶粒尺寸为 45.2 nm，进一步证实了产物具有优良的结晶特性。

图 4-2 为花状氧化铝粉体的 X 射线衍射图谱，从图中可以发现，在 25.6°, 35.2°, 37.8°, 43.4°, 52.6°, 57.5°, 66.5°, 68.2° 处出现了明显的衍射峰，分别对应 α - Al_2O_3 的 (012)，(104)，(110)，(113)，(024)，(116)，(214) 和 (300) 晶面。XRD 衍射图谱中无杂峰，表明粉体的结晶度好。

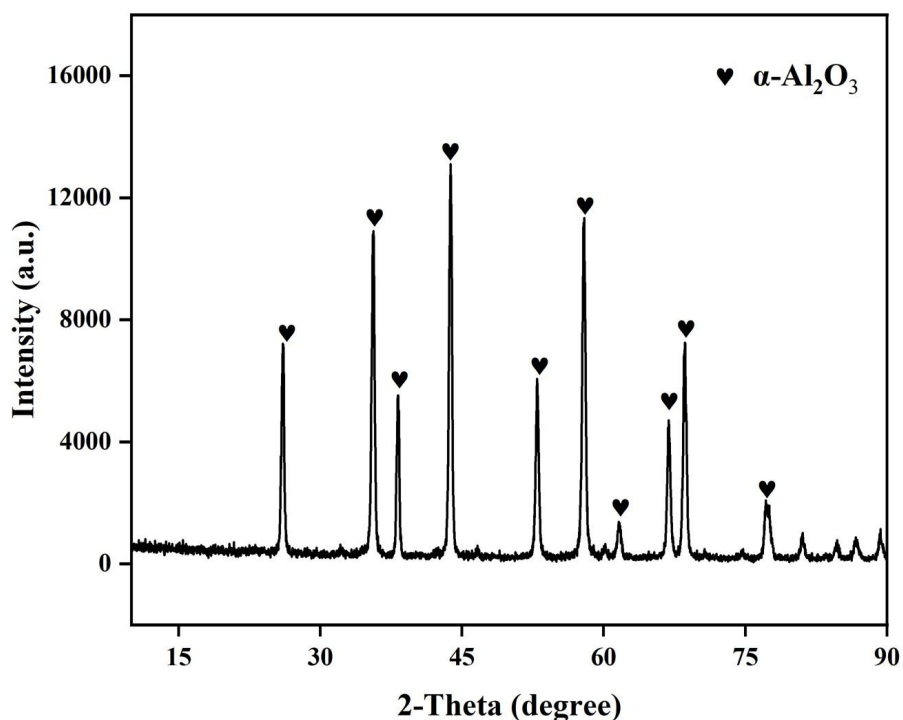


图 4-2 花状氧化铝粉体的 XRD 图

图 4-3 为氧化铝晶花的微观形貌。从高倍显微镜图像 4-3b 可见，氧化铝粉体均呈现典型的三维花状形貌，其单个微米级花簇由中心晶核通过螺线位错生长机制向外延伸，形成 10-20 层厚度约为 20 nm 的放射状纳米片层结构。这种独特的多级分层结构通过裂纹偏转效应显著提升材料韧性：当外力作用时，纳米片层界面可有效分散应力集中，迫使裂纹沿片层间隙发生多次分叉扩展（扩展路径增加约 3-5 倍）

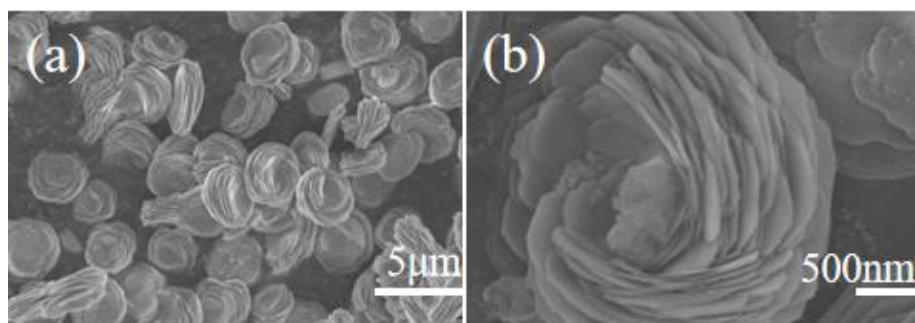


图 4-3 800 °C制备的氧化铝晶花 SEM 图

4.2.2 氧化铝纤维/氧化铝复合材料的制备

图 4-4 为氧化铝纤维/氧化铝复合材料的制备流程图。首先，按照特定比例将氧化铝晶花、酒精以及作为粘接剂的聚乙烯缩丁醛（PVB）充分混合，得到均匀的混合浆料。随后，在该混合溶液中加入去离子水，待浆料发生固化反应后，利用压扎机对浆料进行反复压扎，直至压扎成一定厚度的薄片。接着，将纤维均匀分散并平铺在浆料薄片上，把两片这样的薄片复合后再次进行压扎。之后，使用模具将含纤维浆料切割成相同尺寸的长方体，利用刷涂法在长方体四面均匀涂覆硅氧碳（SiOC）界面相。再将长方体紧密排布，并用刀具裁切成直径为 $\phi 30\text{ mm}$ 的圆片。把这些圆片叠层后，在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下保温 2 小时进行热处理排胶。排胶完成后，将胚料装入石墨模具中进行真空热压烧结。以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 30 MPa 的压力保温 2 h，最终获得氧化铝基复合材料。

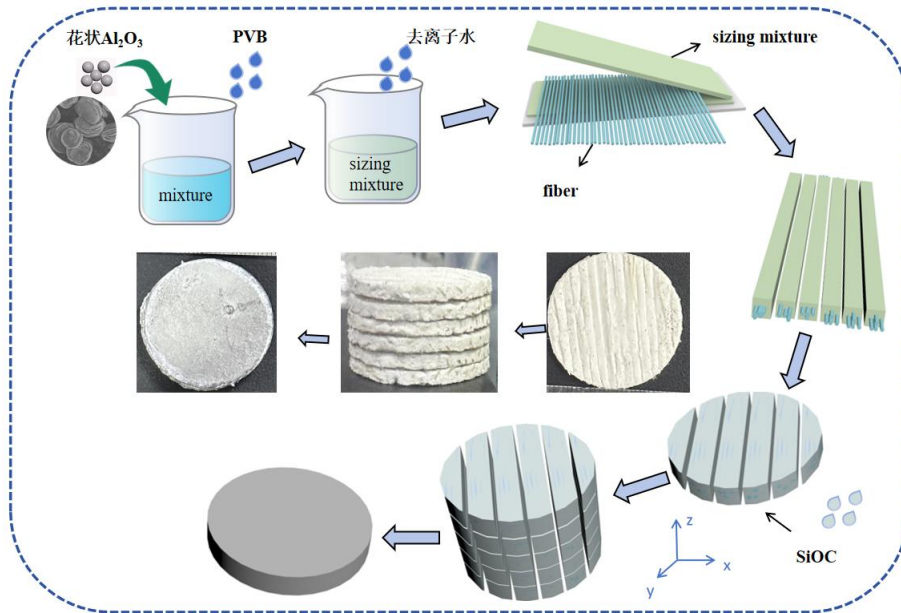


图 4-4 氧化铝基复合陶瓷的制备流程图

烧结后的陶瓷如图 4-5（a）所示，图 4-5（b）为陶瓷切割后的 XZ 方向形貌，从图中可以清晰的看出纤维独石结构。为便于后续研究与表述，对不同条件下制备的复合材料进行命名。将采用 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粉体制备的复合材料分别命名 At900 和 At800；以 1 mm、2 mm、3 mm 胞体尺寸制备的复合材料依次命名为 As1、As2、As3；将采用涂覆 1 次、2 次、3 次磷酸镧界面相包覆的氧化铝纤维制备的复合材料命名为 Ai1、Ai2、Ai3。

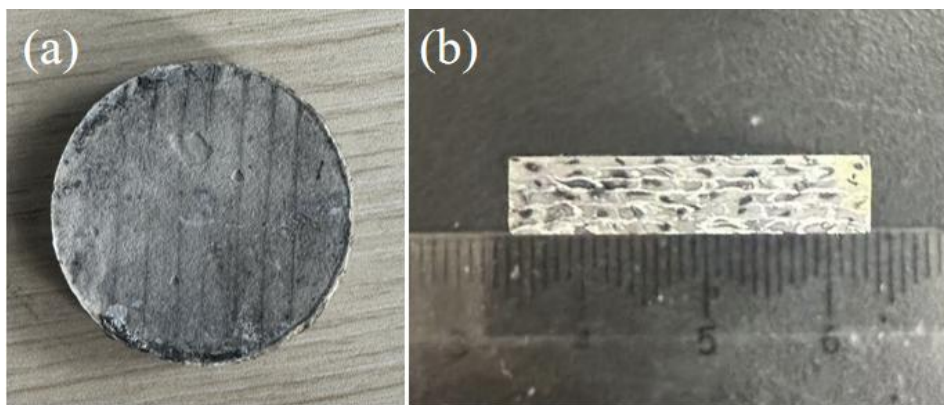


图 4-5 烧结后氧化铝陶瓷试样

4.3 氧化铝晶花合成温度对复合材料组织性能影响

4.3.1 不同粉体氧化铝复合材料微结构表征

本小节选取 800 °C 和 900 °C 两种不同煅烧温度制备的粉体作为原料,系统考察了粉体合成温度对复合材料微观组织形貌及力学性能的调控规律。通过对比分析两种温度条件下所得复合材料的显微结构特征及其对应的力学性能指标,揭示了粉体合成温度与材料性能之间的内在关联,为优化复合材料制备工艺提供了实验依据。

不同粉体制备的复合材料 At800 和 At900 微观形貌如图 4-6 所示。其中 4-6 (a) 和 (b) 为 At900 在 XY 方向的形貌, 4-6 (c) 和 (d) 为 At800 在 XY 方向的形貌。二者均展现出不规则的微观表面形貌, 存在凸起和凹陷结构, 均呈现出较为粗糙的表面特征。从低倍照片 4-6 (a) 可以看出, At900 表面呈现出较为复杂的形貌, 存在大量不规则的凸起和凹陷结构, 整体较为粗糙, 凸起部分的尺寸相对较大且分布较为密集。相较于 At900, At800 表面存在更多细小的起伏和沟壑。高倍照片 4-6 (b) 和 (d) 中的 At900 表面微观结构多为细微的起伏和沟壑; At800 表面主要呈现出较多块状或颗粒状结构, 且块状结构之间存在空隙或孔洞。

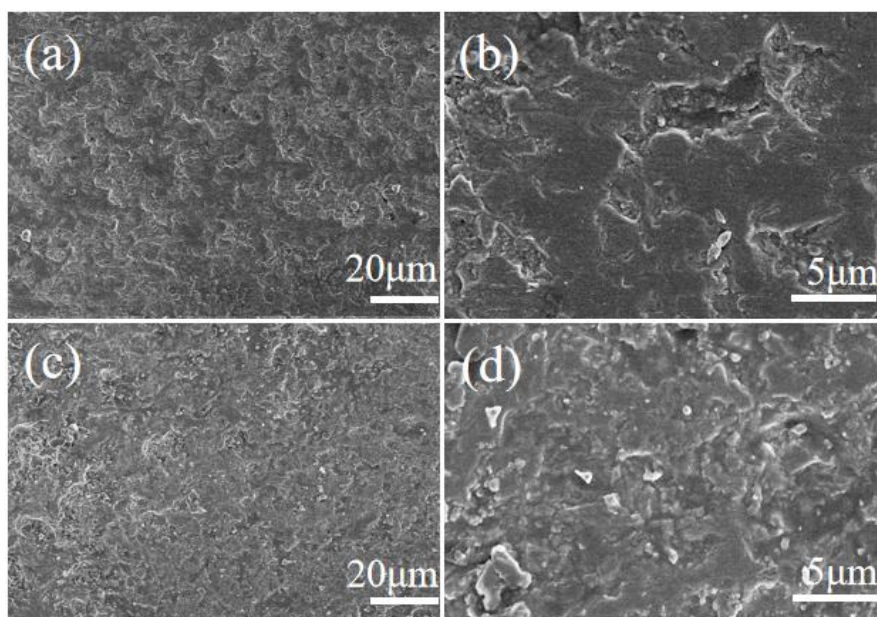


图 4-6 不同粉体制备的复合材料显微表面形貌：（a）低倍下 At900；（b）高倍下 At900；
（c）低倍下 At800；（d）高倍下 At800

图 4-7（a）和（b）为 At900 在 XZ 方向的形貌，4-7（c）和（d）为 At800 在 XZ 方向的形貌。与图 4-6 对比可以看出，At900 和 At800 在 XY 和 XZ 方向的微观形貌差别很小。图 4-7（a）和（c）中，At900 和 At800 表面较粗糙，呈现出不规则的起伏和凹凸结构；从放大图可以看出 At900 和 At800 内部也存在一些微小的孔洞或空隙。

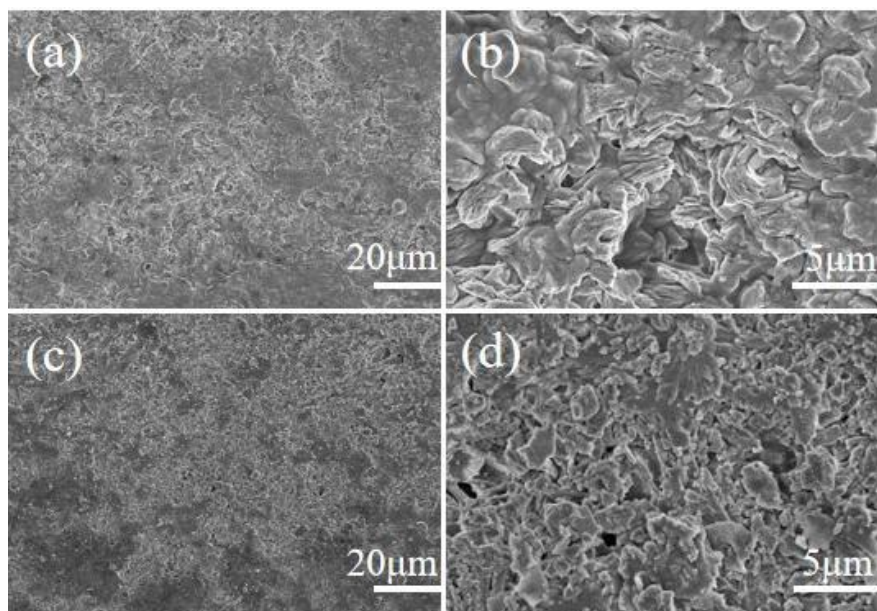


图 4-7 不同粉体制备的复合材料 XZ 方向形貌：（a）低倍下 At900；（b）高倍下 At900；
（c）低倍下 At800；（d）高倍下 At800

4.3.2 不同粉体制备的氧化铝复合材料力学性能表征

图 4-8 (a) 和 (b) 为 900 °C 粉体制备的氧化铝复合材料力学性能曲线。其中 (b) 图为采用单边切口梁三点弯曲法处理后的试样，从图 (a) 中可以看出，随着压头的下移，曲线上升，途中经历一段应力下降的“折点”，当载荷达到最大值时，裂纹迅速贯穿陶瓷试样，此时曲线快速下降。造成这个“折点”的原因是因为在应力达到最大值之前材料的局部位置发生了损伤，但此时裂纹没有发生失稳扩展。从图 (b) 中可以看出，在载荷达到最大点下降的途中出现了多个“台阶”，这是因为在裂纹失稳扩展的过程中，当裂纹前端遇到弱界面时，裂纹沿着弱界面发生稳态扩展，随着载荷的继续增加，达到失稳扩展的临界点，裂纹再贯穿陶瓷试样。通过计算得到 900 °C 粉制备的复合材料的弯曲强度为 104 MPa，断裂韧性为 $1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 54.4 J/m^2 如表 4-1 所示。

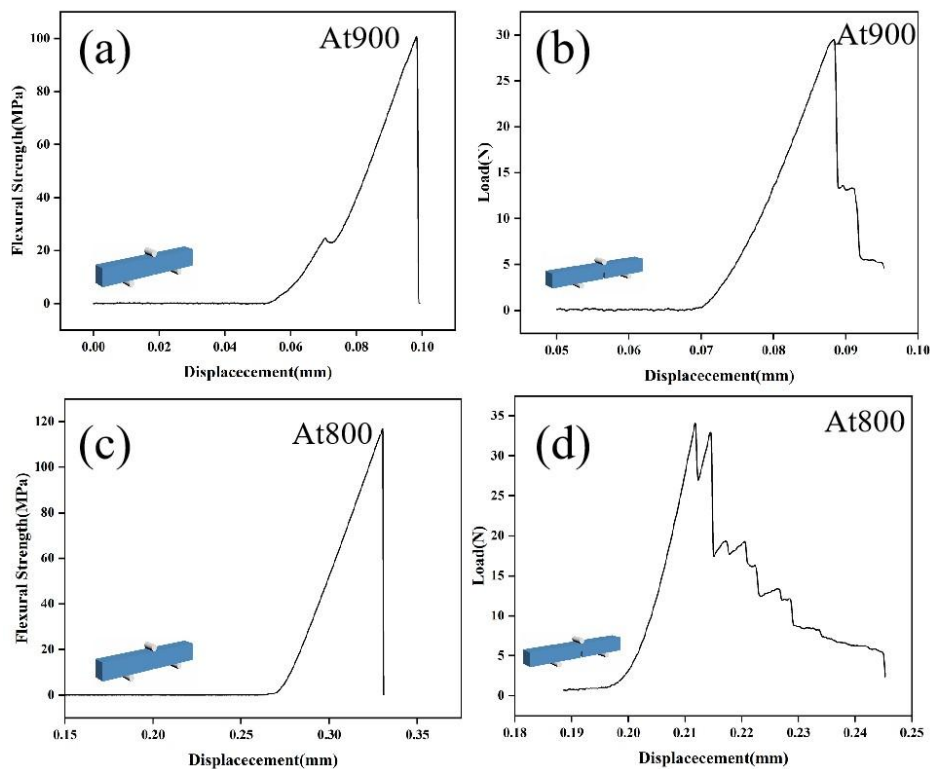


图 4-8 不同温粉体制备的复合材料弯曲强度图：(a) At900; (b) 单边切口梁三点弯曲法 At900; (c) At800; (d) 单边切口梁三点弯曲法 At800

图 4-8 (c) 和 (d) 为 800 °C 粉体制备的氧化铝复合材料的力学性能曲线，从图 (c) 中可以看出陶瓷的强度-位移曲线呈现出典型的脆性断裂曲线。从图 (d) 中可以发现与 (b) 相似的“台阶”，但不同的是曲线下降的过程中具有上升趋势，

造成这种现象的原因是当裂纹沿着弱界面发生稳态扩展时，界面扩展阻力增大，需要继续增加载荷才能使裂纹继续向前扩展，此时应力出现增加的趋势。随着载荷的继续增加，达到失稳扩展的临界点，裂纹再次进入脆性断裂，重复这个过程的行为最终形成阶梯状的下降。通过计算得到 800℃粉制备的复合材料的弯曲强度为 117 MPa，断裂韧性为 2.68 MPa·m^{1/2}，断裂功为 79.9 J/m²。通过对比微结构和力学性能，后续将采用 800℃合成的氧化铝晶花为原料制备氧化铝纤维增韧氧化铝复合材料。

表 4-1 不同温度粉制备的复合材料的弯曲强度、断裂韧性以及致密度

样品	烧结工艺	弯曲强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa)	断裂功 (J/m ²)
At900	HP-1300	104	1.7	54.4
At800	HP-1300	117	2.68	79.9

不同粉体制备的复合材料裂纹扩展路径如图 4-9 所示。其中图 4-9 (a) 和 (b) 为复合材料 At900 试样的裂纹扩展路径，图 4-9 (c) 和 (d) 为复合材料 At800 的裂纹扩展路径。从图中可以看出，At800 和 At900 均表现为非脆性断裂行为，裂纹扩展过程中出现了大量的偏转和分叉行为。通过对比可以看出，At800 试样的裂纹发生了更多的偏转以及分叉，消耗了更多载荷所带来的能量，阻碍裂纹扩展效果更好，与表 4-1 断裂韧性和断裂功结果一致。

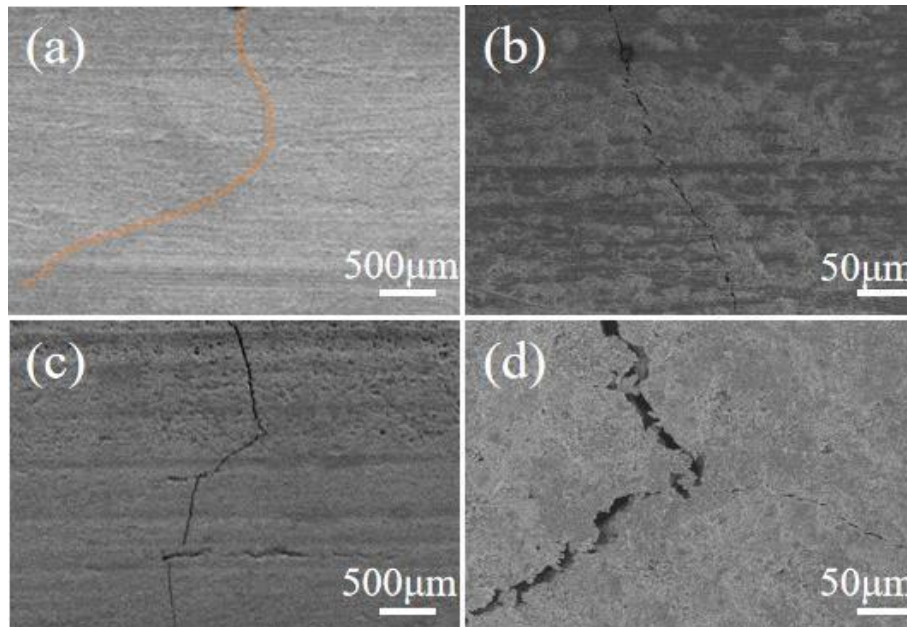


图 4-9 不同粉体制备的复合材料裂纹扩展形貌：(a) 低倍下 At900; (b) 高倍下 At900; (c) 低倍下 At800; (d) 高倍下 At800

图 4-10 (a) 为低倍下 At900 的断口形貌, 图 4-10 (b) 为断口中复合材料 At900 基体的微观形貌, 图 4-10 (c) 为复合材料 At900 内部胞体界面相的形貌, 图 4-10 (d) 为复合材料 At900 的纤维断口形貌。从图 4-10 (a) 中可以看出复合材料断面较为平整, 没有明显的界面相分层, 从图 4-10 (b) 中可以看出, 复合材料内部的氧化铝晶花之间存在一定的间隙, 未完全致密。这是因为氧化铝晶花特殊的花状结构导致其相对于传统颗粒粉体而言不容易完全致密化。从图 4-10 (b) 也可以看到大量的烧结颈, 说明氧化铝晶花间结合力较强。从图 4-10 (c) 中可以看出, 高温裂解后的硅氧碳胞体界面相为多孔结构, 且孔径和孔分布比较均匀, 多孔结构在一定条件下也可以起到阻碍裂纹扩展的效果。从图 4-10 (d) 中可以看出, 由于氧化铝纤维表面未制备界面相, 在复合材料致密化过程氧化铝纤维烧结在一起, 后期将采用磷酸镧界面相包覆的氧化铝纤维制备复合材料。

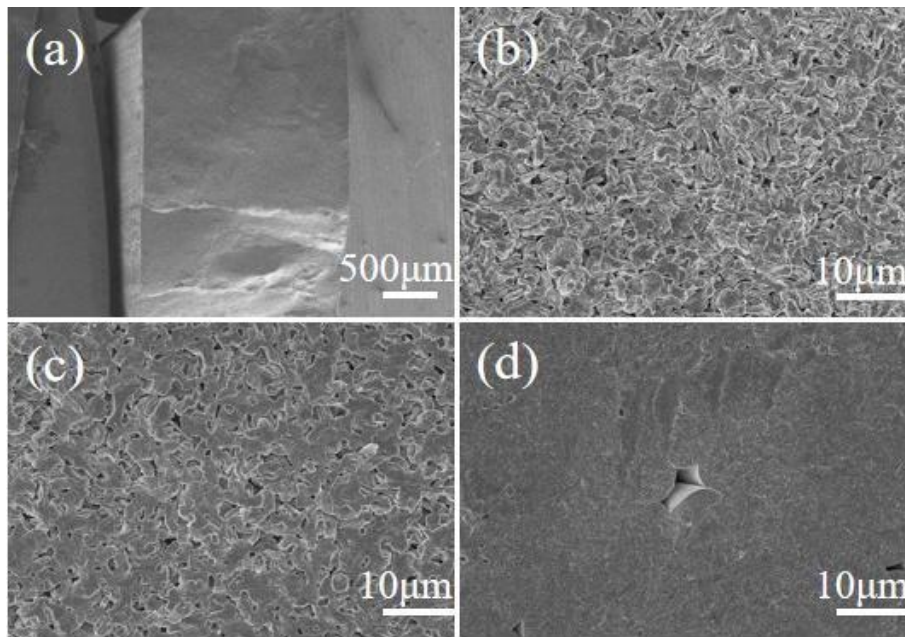


图 4-10 At900 断口形貌: (a) 低倍下断口形貌; (b) 粉体形貌; (c) 界面相形貌; (d) 纤维形貌

图 4-11 为复合材料 At800 的断口形貌。从图 4-11 (a) At800 断口形貌可以看出陶瓷断面存在高低差, 有明显的界面分层, 且有孔洞。从图 4-11 (b) 复合材料 At800 基体形貌可以看出花状粉体的孔隙增大增多, 这是因为大片的花状粉体之间结合并不紧密, 这会导致复合材料的致密度降低, 然而这种松散的结合使得复合材料内部裂纹扩展过程中能够沿着花状结构或片状结构偏转。从图 4-11

(d) 复合材料 At800 中的纤维断口形貌可以看出, 氧化铝纤维间存在明显的界面, 但是未见纤维拔出现象, 说明氧化铝纤维组织性能在复合材料制备过程中存在损伤。

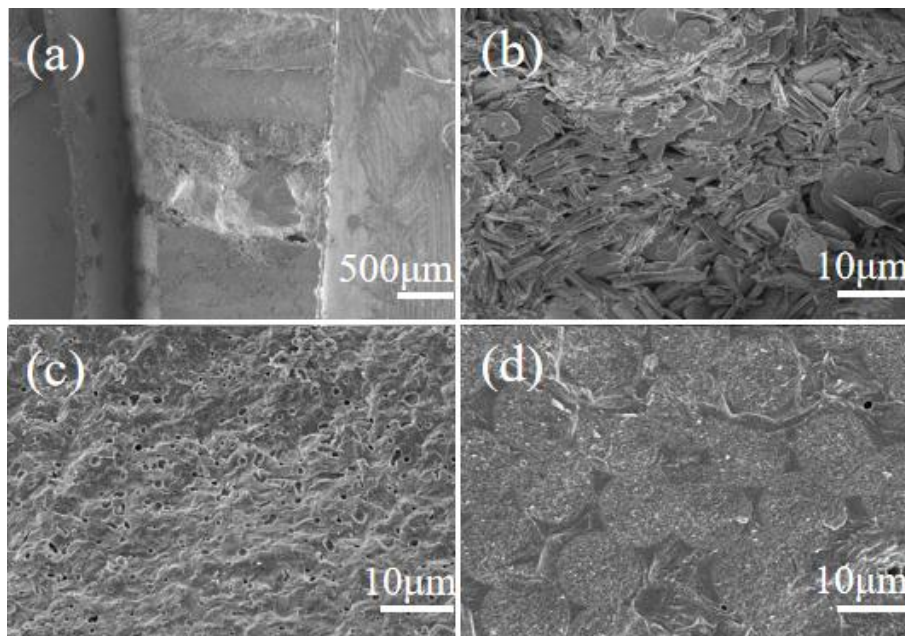


图 4-11 At800 截面显微形貌: (a) 低倍下断口形貌; (b) 粉体形貌; (c) 界面相形貌;
(d) 纤维形貌

4.4 纤维独石胞体尺寸对复合材料组织性能影响

4.4.1 不同尺寸胞体的氧化铝复合材料微结构表征

纤维独石结构是构建氧化铝复合材料的单元, 其结构参数会对复合材料组织性能有很大影响。本小节选用 800 °C 制备的氧化铝晶花为原料, 结合轧制方法制备了厚度均为 1 mm, 宽度分别为 1 mm、2 mm 和 3 mm 三种尺寸的纤维独石单元, 对不同尺寸的纤维独石制备复合材料 (分别命名为 As1, As2 和 As3) 的显微结构及力学性能进行表征。

不同胞体尺寸制备的复合材料在 XY 方向的微观形貌如图 4-12 所示。其中图 4-12 (a) 和 (b) 为复合材料 As1 在 XY 方向的微观形貌, 图 4-12 (c) 和 (d) 为复合材料 As2 在 XY 方向的微观形貌, 图 4-12 (e) 和 (f) 为复合材料 As3 在 XY 方向的微观形貌。通过对比可看出, As1 和 As2 陶瓷内部存在较大的孔隙和相对明显的块状结构, 说明小尺寸胞体在 1300 °C 保温 2 h 条件下不能完全致密化。图 4-12 (c) 图中颗粒分布更为密集, 孔隙相对较小且数量较多, 整体结

构显得更为致密；（e）图中颗粒之间的边界相对模糊，呈现出一种较为连续的结构形态，与（a）和（c）相比，其表面的起伏程度有所不同，可能反映出不同的制备工艺或处理条件对表面形貌的影响。

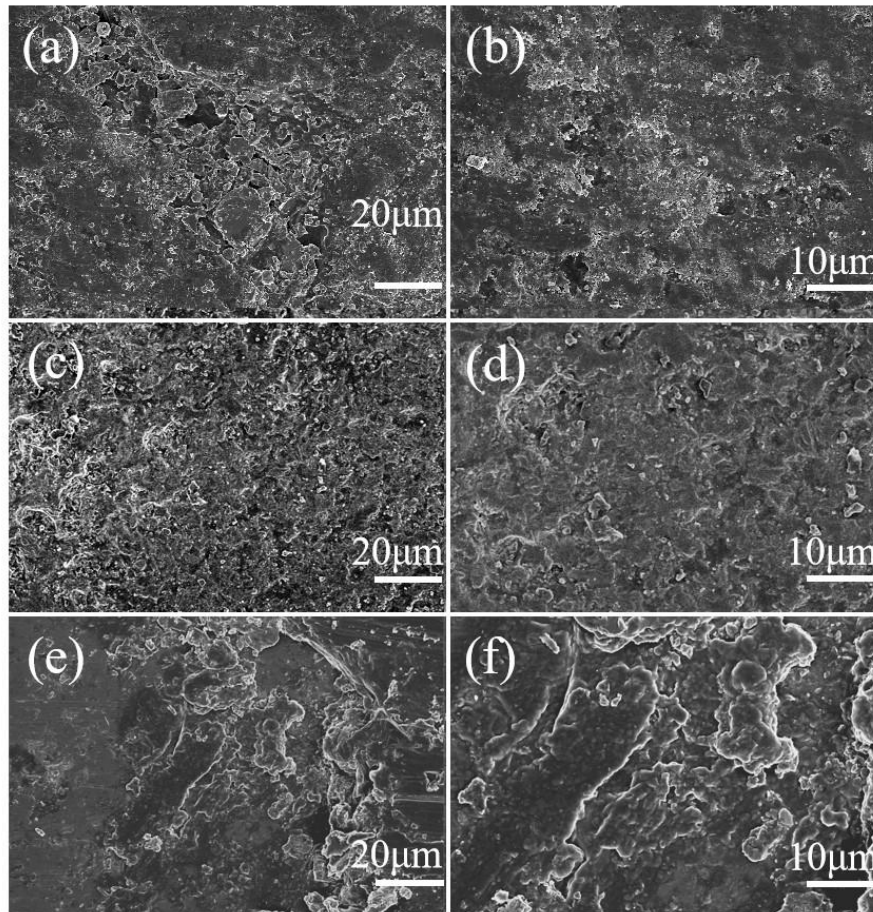


图 4-12 不同胞体尺寸的表面形貌：（a）低倍下 As1；（b）高倍下 As1；（c）低倍下 As2；（d）高倍下 As2；（e）低倍下 As3；（f）高倍下 As3；

不同胞体尺寸制备的复合材料在 XZ 方向的微观形貌如图 4-13 所示。其中图 4-13（a）和（b）为 1 mm 胞体制备的复合材料在 XZ 方向的微观形貌，图 4-13（c）和（d）为 2 mm 胞体制备的复合材料在 XZ 方向的微观形貌，图 4-13（e）和（f）为 3 mm 胞体制备的复合材料在 XZ 方向的微观形貌。从图中可以看到通过金刚石线切割后花状粉体形貌被破坏，粉体之间具有一定的孔隙。并且随着胞体尺寸的增加，粉体之间孔隙率下降，造成这样现象的原因是因为胞体尺寸的降低，同体积下胞体个数增加，弱界面同样增加，导致热压烧结时复合材料更难烧结紧密。

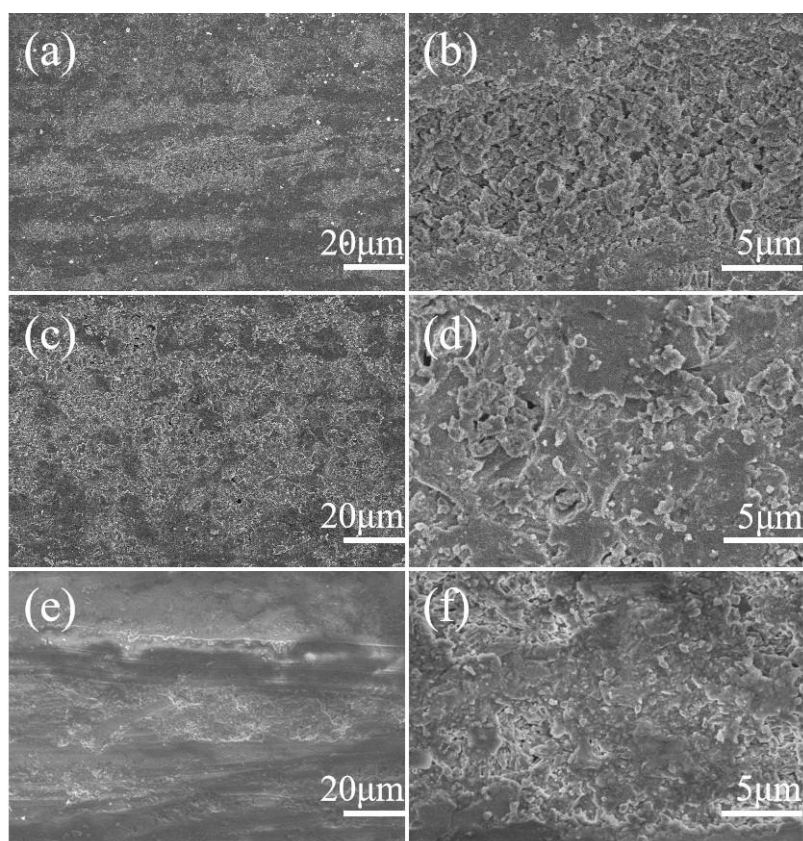


图 4-13 不同胞体尺寸的 XZ 方向形貌：（a）低倍下 As1；（b）高倍下 As1；（c）低倍下 As2；（d）高倍下 As2；（e）低倍下 As3；（f）高倍下 As3；

4.4.2 不同纤维独石胞体尺寸的氧化铝复合材料力学性能表征

图 4-14 为不同尺寸胞体制备的氧化铝复合材料的力学性能曲线，其中图 4-14（a）和（b）为 1 mm 制备，图 4-14（c）和（d）为 2 mm 制备，图 4-14（e）和（f）为 3 mm 制备。从图中可观察到图 4-11（a）和图 4-11（b）中陶瓷试样在弯曲应力达到最大值之前，上升曲线中都出现了应力下降点，这表明裂纹在贯穿陶瓷前先沿着纤维独石胞体界面相的平面剪切开裂，此时裂纹没有发生失稳扩展，曲线中每一个“折点”都表明裂纹沿着界面相发生偏转。从图 4-11（c）中可以看出试样发生了典型的脆性断裂。图 4-11（d）与图 4-11（b）中裂纹扩展行为形同。从图 4-11（e）和（f）中可以看出均发生了典型的脆性断裂，造成这种现象的原因可能是因为胞体尺寸的增加导致复合材料中弱界面的分布密度降低，裂纹偏转时经过弱界面的路径减少，从而导致裂纹贯穿陶瓷试样。

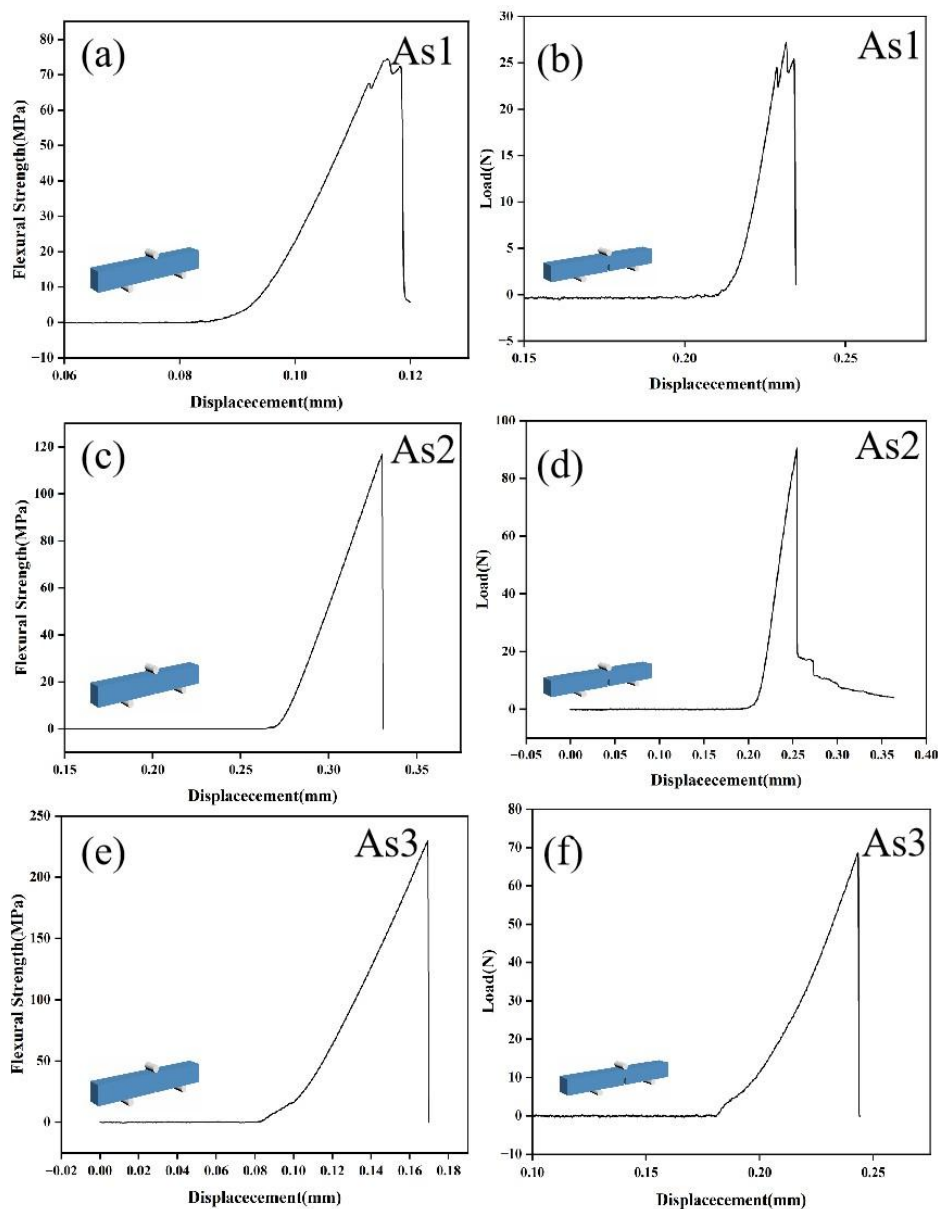


图 4-14 不同尺寸胞体制备的复合材料弯曲强度图：（a）As1；（b）单边切口梁三点弯曲法 As1；（c）As2；（d）单边切口梁三点弯曲法 As2；（e）As3；（f）单边切口梁三点弯曲法 As3；

不同胞体尺寸制备的复合材料的力学性能列于表 4-2 中，1 mm 胞体制备的复合材料的弯曲强度为 51 MPa，断裂韧性为 $1.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 57.6 J/m^2 。2 mm 胞体制备的复合材料的弯曲强度为 117 MPa，断裂韧性为 $2.68 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 79.9 J/m^2 。3 mm 胞体制备的复合材料的弯曲强度为 264 MPa，断裂韧性为 $2.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 108 J/m^2 。从数据可以看出，随着胞体尺寸的增加复合材料的各项力学性能均得到显著增长。

表 4-2 不同胞体尺寸制备的复合材料的弯曲强度、断裂韧性

样品	制备工艺	弯曲强度(MPa)	断裂韧性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	断裂功 (J/m^2)
As1	HP-1300	51	1.4	57.6
As2	HP-1300	117	2.68	79.9
As3	HP-1300	264	2.7	108

不同胞体尺寸制备的复合材料裂纹的扩展形貌如图 4-15 所示。其中 4-15(a) 和 (b) 为 1 mm 胞体制备的复合材料裂纹扩展形貌, 4-15(c) 和 (d) 为 2 mm 胞体制备的复合材料裂纹扩展形貌, 4-15(e) 和 (f) 为 3 mm 胞体制备的复合材料裂纹扩展形貌。从图 4-15(a) 和 (b) 中可以发现裂纹发生了大角度的偏转, 从图 4-15(c) 和 (d) 中可以发现裂纹在弱界面处发生了明显的偏转以及裂纹分叉, 从图 4-15(e) 和 (f) 中可以发现裂纹没有发生明显偏转。造成这种现象的原因是因为胞体尺寸小的复合材料中含弱界面相的比例较大, 裂纹会在弱界面处发生偏转分叉以及胞体的拔出。

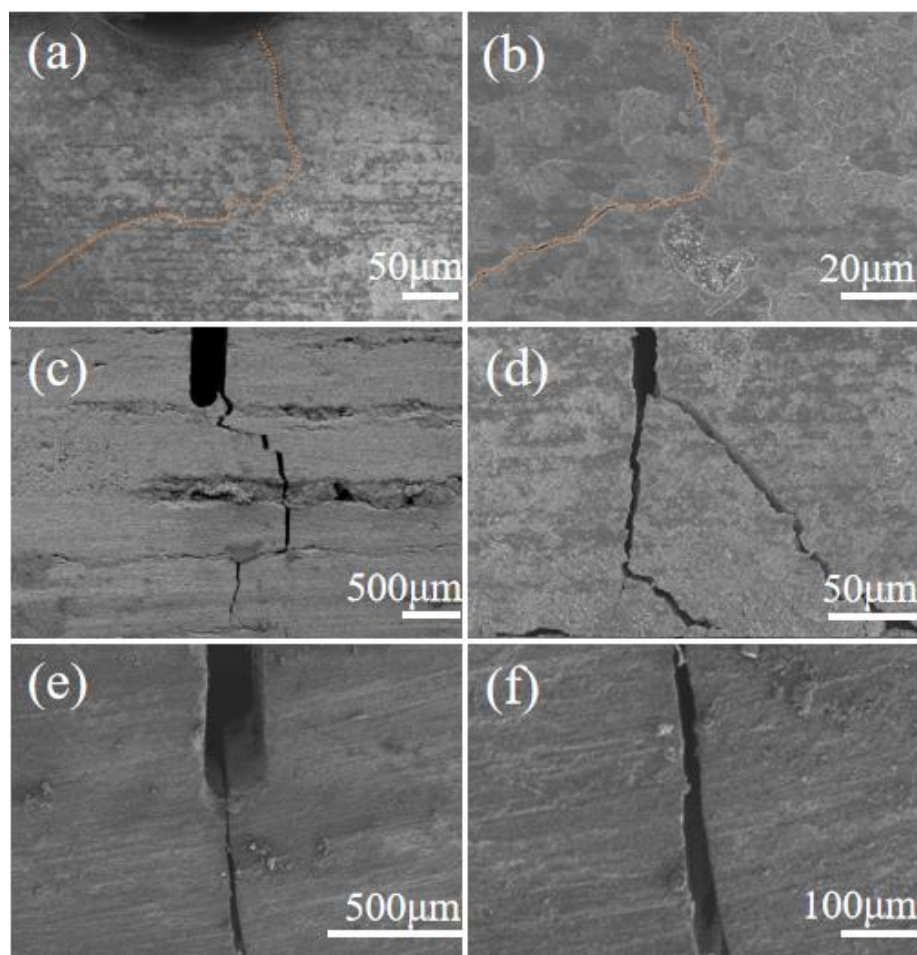


图 4-15 不同胞体尺寸的裂纹扩展形貌: (a) 低倍下 As1; (b) 高倍下 As1; (c) 低倍下 As2; (d) 高倍下 As2; (e) 低倍下 As3; (f) 高倍下 As3;

图 4-16 为 1 mm 胞体制备的复合材料的截面形貌，图 4-16 (a) 为低倍下陶瓷断口形貌，图 4-16 (b) 为断口中粉体的形貌，图 4-16 (c) 为断口中界面相的形貌，图 4-16 (d) 为陶瓷基体内部的纤维的形貌。从图 4-16 (a) 中可以发现氧化铝陶瓷的宏观断面凹凸不平，有较明显的孔隙，结合图 4-16 (b) 发现氧化铝粉体保持了较完整的花状形貌且粉体之间的孔隙较大，造成这种现象的原因是因单胞尺寸减小后，同体积中单胞数量增加，单胞体之间的硅氧碳弱界面增多，弱界面的存在导致在热压烧结过程中胞体之间难以有效结合，单胞内部的粉体也被阻碍，导致致密度的下降。图 4-16 (c) 中可以发现硅氧碳界面相中具有大量微小的孔隙，这同样是使复合材料致密度下降的原因。图 4-16 (d) 中可以观察到氧化铝纤维截面形貌，并且纤维结合紧密。

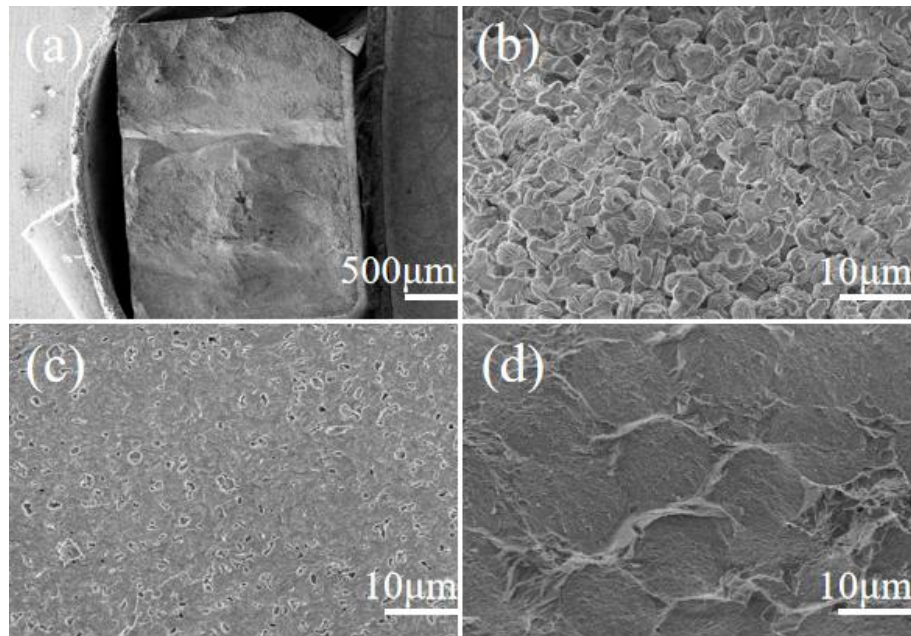


图 4-16 As1 的截面显微形貌图：(a) 低倍下断口形貌；(b) 粉体形貌；(c) 界面相形貌；
(d) 陶瓷基体内部纤维形貌

图 4-17 为 2 mm 胞体制备的复合材料的断口形貌，图 4-17 (a) 为低倍下陶瓷断口形貌，图 4-17 (b) 为断口中粉体的形貌，图 4-17 (c) 为断口中界面相的形貌，图 4-17 (d) 为陶瓷基体内部的纤维的形貌。从图 4-17 (a) 中可以发现氧化铝陶瓷的宏观断面中有明显的界面相分层并有少量孔洞，结合图 4-17 (b) 发现氧化铝粉体之间的孔隙较大造成这种现象一方面的原因与图 4-11 (a-b) 相同，另一方面是因为弱界面的存在导致应力传递时，裂纹发生扩展后会沿着胞体上的

硅氧碳界面横向发生偏转，最终导致纤维胞体拔出现象的发生，从而在截面处留下孔洞。图 4-17 (c) 中可以发现硅氧碳界面相中的孔洞略微增大，造成这样的原因是因为在使用涂覆法制备硅氧碳界面相时，液相硅氧碳的厚度不易准确控制，弱界面的厚度越大在热压时残留的孔也会增大，进而导致陶瓷整体致密度的降低。图 4-17 (d) 中可以观察到氧化铝纤维断口形貌，并且纤维形貌保持完整呈圆形。

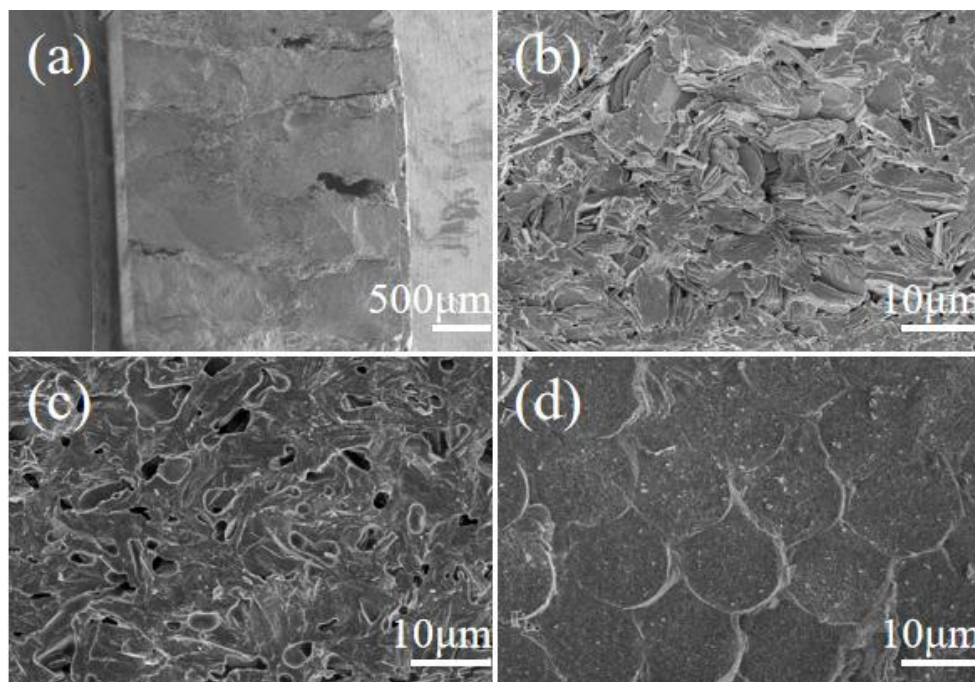


图 4-17 As2 的断口显微形貌图：（a）低倍下断口形貌；（b）粉体形貌；（c）界面相形貌；（d）陶瓷基体内部纤维形貌

图 4-18 为 3 mm 胞体制备的复合材料的断口形貌，图 4-18 (a) 为低倍下陶瓷断口形貌，图 4-18 (b) 为断口中粉体的形貌，图 4-18 (c) 为断口中界面相的形貌，图 4-18 (d) 为陶瓷基体内部的纤维的形貌。从图 4-18 (a) 中可以发现氧化铝陶瓷的宏观断面较为平整，表明裂纹没有在陶瓷基体内发生过多的偏转和分叉。图 4-18 (b) 中花状粉体孔隙较 1 mm 和 2 mm 相比略有减少，图 4-18 (c) 中界面相的孔隙率同样降低，表明在热压过程中，压头位移距离增加，陶瓷试样致密度得到提升。图 4-18 (d) 中纤维截面形貌不明显，纤维之间无明显界面，表明纤维可能受到破坏损伤。

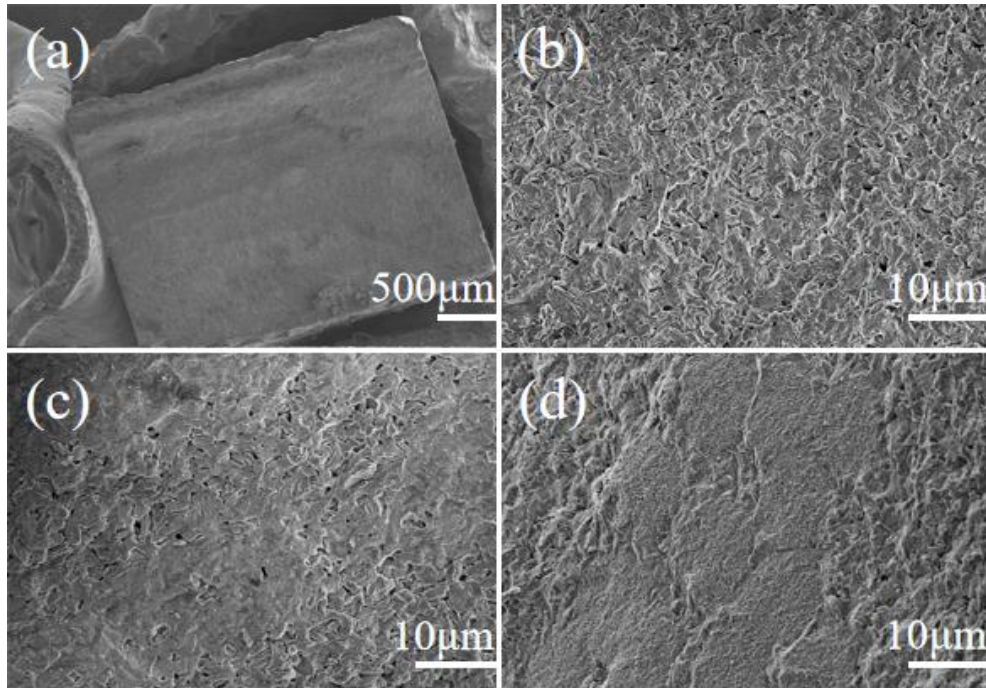


图 4-18 As3 的断口显微形貌图：（a）低倍下断口形貌；（b）粉体形貌；（c）界面相形貌；（d）陶瓷基体内部纤维形貌

4.5 LaPO₄ 纤维界面相对复合材料组织性能影响

稀土磷酸盐 LaPO₄ 因其独特的层状结构、低的热膨胀系数、优异的高温稳定性以及与陶瓷基体良好的化学相容性，近年来被广泛认为是一种极具潜力的纤维涂层材料。研究表明，LaPO₄ 涂层能够有效缓解纤维与基体之间的热应力，提高复合材料的断裂韧性和抗热震性能。然而，LaPO₄ 纤维界面相的组成、结构以及其与纤维和基体的相互作用机制对复合材料组织性能的影响尚不明确，亟待深入研究。本小节选用 La:P:CA 比例 1:2:2，浓度为 200 g/L 的前驱体制备在氧化铝纤维表面制备界面相，探讨 LaPO₄ 纤维界面相涂覆次数对复合材料组织性能的影响规律。

4.5.1 氧化铝复合材料微结构表征

图 4-19 为含不同涂覆次数磷酸镧界面相的氧化铝纤维制备的复合材料表面形貌，图 4-19（a）和（b）为复合材料 Ai1 的显微形貌，从图中可以看出 Ai1 表面由光滑面和粗糙面组成，光滑平面对应于氧化铝基体，粗糙平面为 SiOC 小颗粒。从高倍照片（图 4-19（b））可以发现，SiOC 颗粒间存在大量空隙。图 4-19（c）和（d）为复合材料 Ai2 的显微形貌，从图 4-19（c）中可以看出氧化

铝基体占比较 Ai1 少，这是试样表面去除厚度不同造成的。图 4-19 (d) 中 Ai2 表面 SiOC 颗粒与 Ai1 表面接近，SiOC 颗粒间也存在较多细小的孔隙。图 4-19 (e) 和 (f) 为复合材料 Ai3 的显微形貌，从图中可以看到陶瓷表面有大尺寸孔洞，透过表面孔洞可以看到氧化铝基体内部晶花结构，说明氧化铝晶花在致密化过程中保持稳定。Ai3 内部存在大尺寸孔洞归因于磷酸镧界面相厚度涂覆次数的增加而增加，导致纤维之间相互搭接形成了缝隙，热压烧结过程中难以被有效填充。

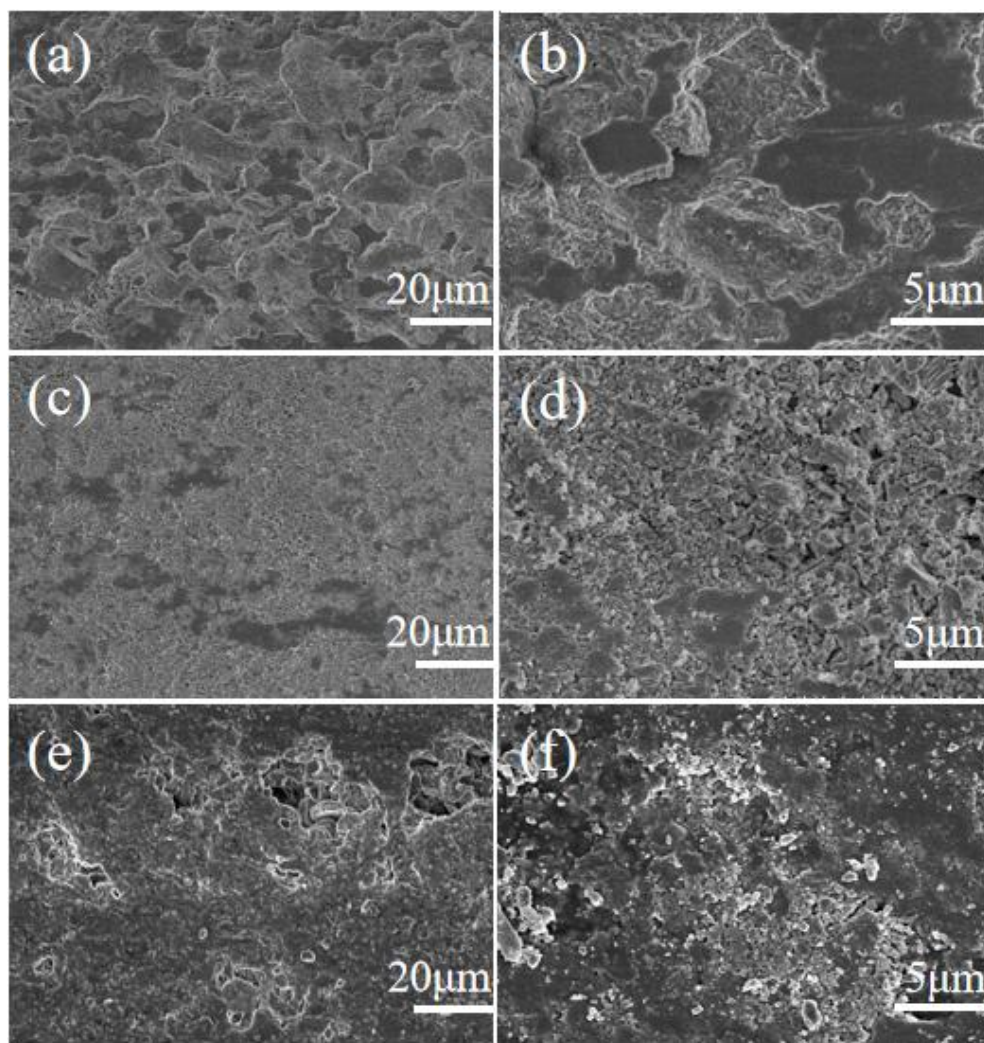


图 4-19 不同涂覆次数磷酸镧界面相制备的复合材料 XY 面微观形貌：(a) 低倍下 Ai1；(b) 高倍下 Ai1；(c) 低倍下 Ai2；(d) 高倍下 Ai2；(e) 低倍下 Ai3；(f) 高倍下 Ai3

图 4-20 为复合材料 Ai1、Ai2 和 Ai3 的切割面微观形貌，图 4-20 (a) 和 (b) 为 Ai1 的显微形貌，图 4-20 (c) 和 (d) 为 Ai2 的显微形貌，图 4-20 (e) 和 (f) 为 Ai3 的显微形貌。通过对比可以看出，Ai1、Ai2 和 Ai3 在 XY 和 YZ 方向的微

观形貌相似。Ai1 和 Ai2 在 YZ 方向均由致密氧化铝基体和多孔 SiOC 界面相组成，Ai3 在 YZ 方向也存在一些大尺寸孔洞。

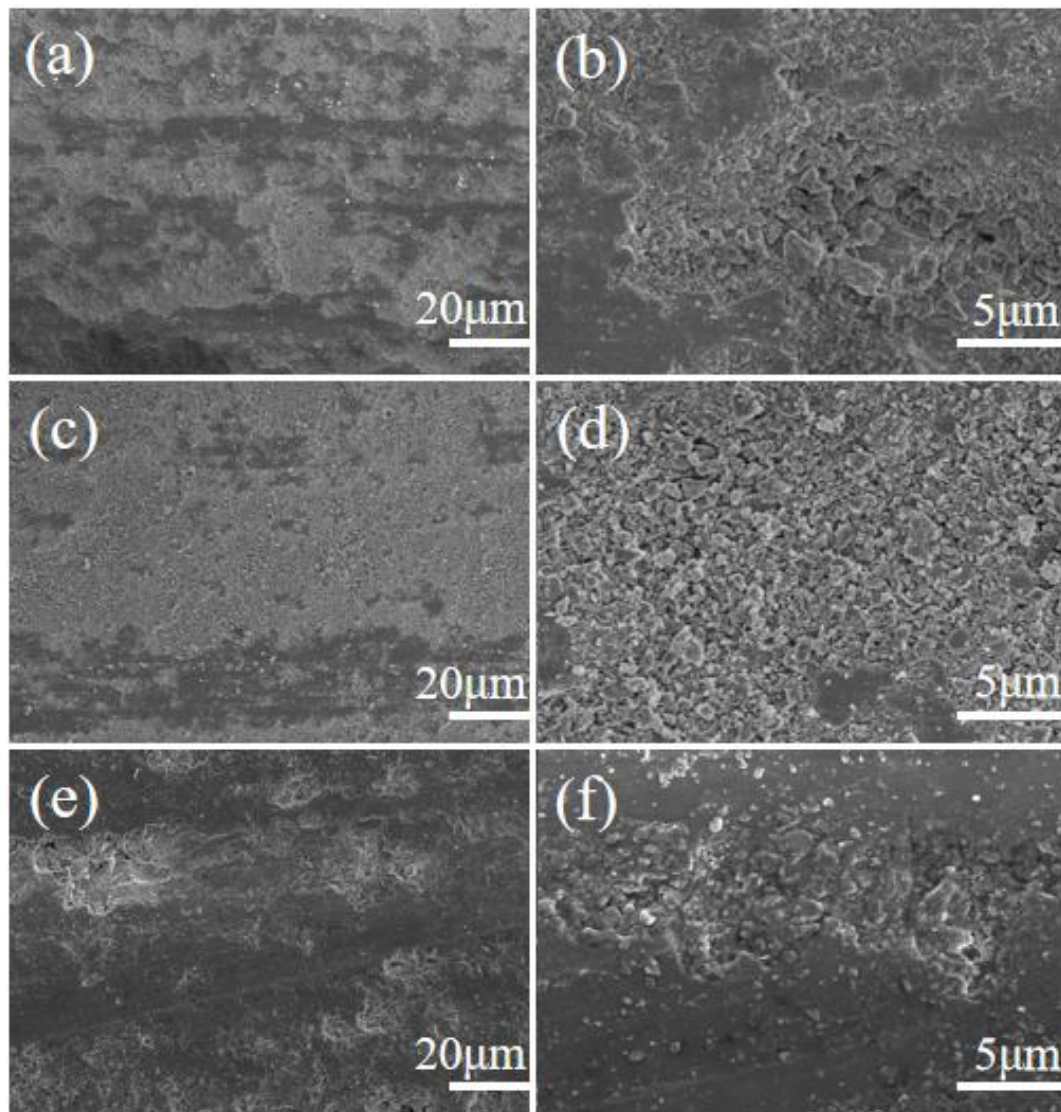


图 4-20 不同涂覆次数磷酸镧界面相制备的复合材料切面形貌：（a）低倍下 Ai1；（b）高倍下 Ai1；（c）低倍下 Ai2；（d）高倍下 Ai2；（e）低倍下 Ai3；（f）高倍下 Ai3

图 4-21 为复合材料 Ai1、Ai2 和 Ai3 在断裂过程中的裂纹扩展形貌。图 4-21（a）为复合材料 Ai1 的裂纹扩展形貌，图 4-21（b）为复合材料 Ai2 的裂纹扩展形貌，图 4-21（c）为复合材料 Ai3 的裂纹扩展形貌。Ai1 和 Ai2 断裂过程中裂纹迅速贯穿试样，试样完全断开，没有表现出裂纹扩展或裂纹分叉等行为。这是因为氧化铝纤维表面的磷酸镧界面相厚度较薄，复合材料致密化过程中氧化铝纤维与氧化铝基体出现烧结反应。导致纤维组织和性能大幅下降。Ai3 试样在测试后未完全断裂，且裂纹尺寸很小，说明复合材料在断裂过程中纤维起到了阻碍裂

纹扩展的作用。因此，增加氧化铝纤维表面的磷酸镧界面相厚度可以有效保护氧化铝纤维。

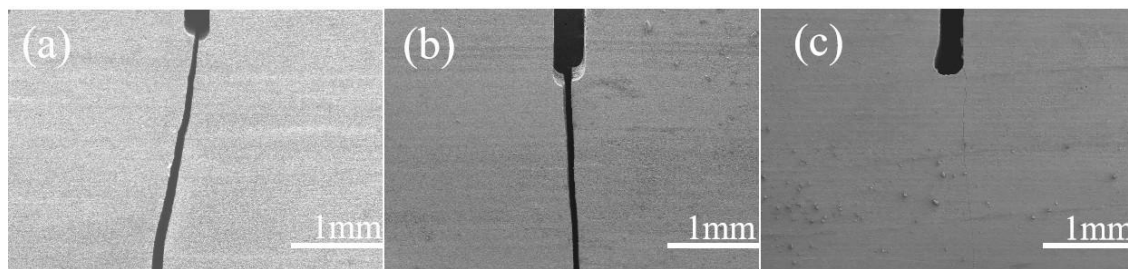


图 4-21 复合材料裂纹扩展形貌：（a）Ai1；（b）Ai2；（c）Ai3

图 4-22 为复合材料 Ai1 断口形貌，图 4-22（a）和（b）为复合材料 Ai1 氧化铝基体的微观形貌。从图中可以看出花状粉体形貌保持完整，粉体之间具有孔隙，这是因为立体的粉体在整个胞体中均匀混合，花状的“花瓣”之间难以紧密结合，在烧结过程中不能完全致密化。图 4-22（c）和（d）为复合材料 Ai1 中氧化铝纤维截面扫描照片，相较于上节中未涂覆界面相的纤维，纤维与纤维之间没有发生桥联，纤维形貌保持完整，且纤维与粉体之间没有紧密结合，呈弱结合。

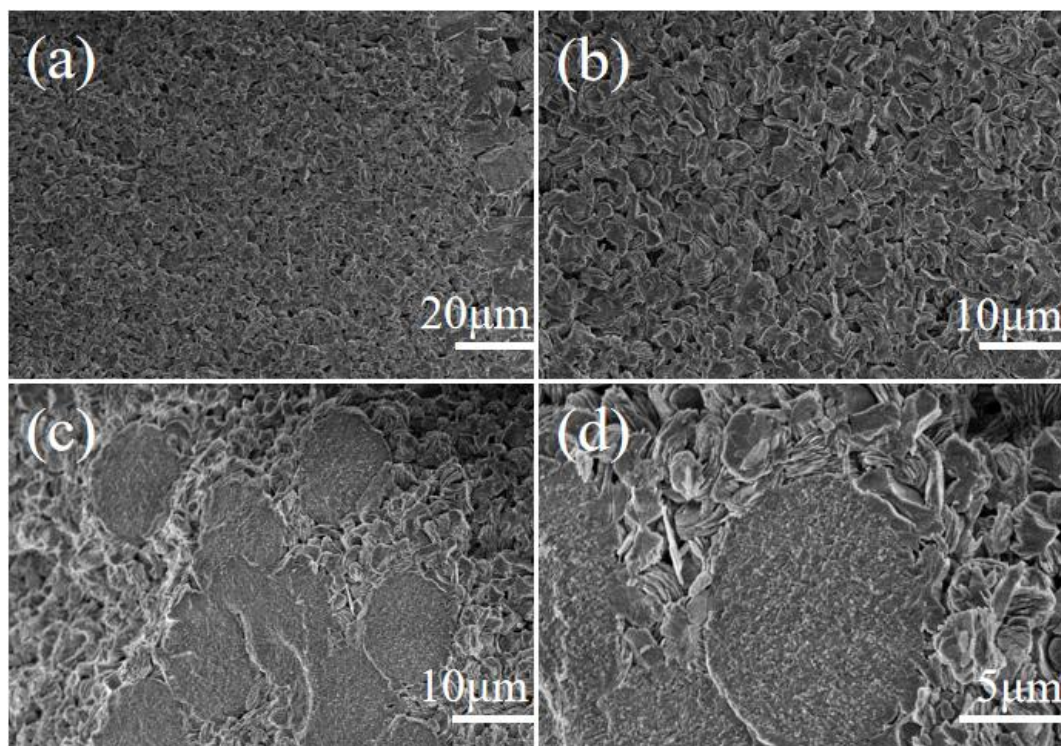


图 4-22 Ai1 断口形貌：（a）低倍下 Ai1 基体断口形貌；（b）Ai1 基体微观形貌；（c）和（d）Ai1 内部界面相形貌和氧化铝纤维形貌

图 4-23 为复合材料 Ai2 断口形貌，从图 4-23 (a) 和 (b) 中可以观察到硅氧碳界面相分隔了两个胞体，且粉体与界面相之间存在孔隙，为弱结合，有利于裂纹沿着弱界面进行偏转。从图 4-23 (c) 和 (d) 中可以看出相较于 Ai1，Ai2 内部的氧化铝纤维在复合材料断裂过程中存在纤维短拔出现象，说明增加的界面层厚度能够减少基体与纤维间的结合力，通过纤维的脱粘和拔出分散应力，使裂纹扩展过程中发生偏转，阻碍裂纹扩展。

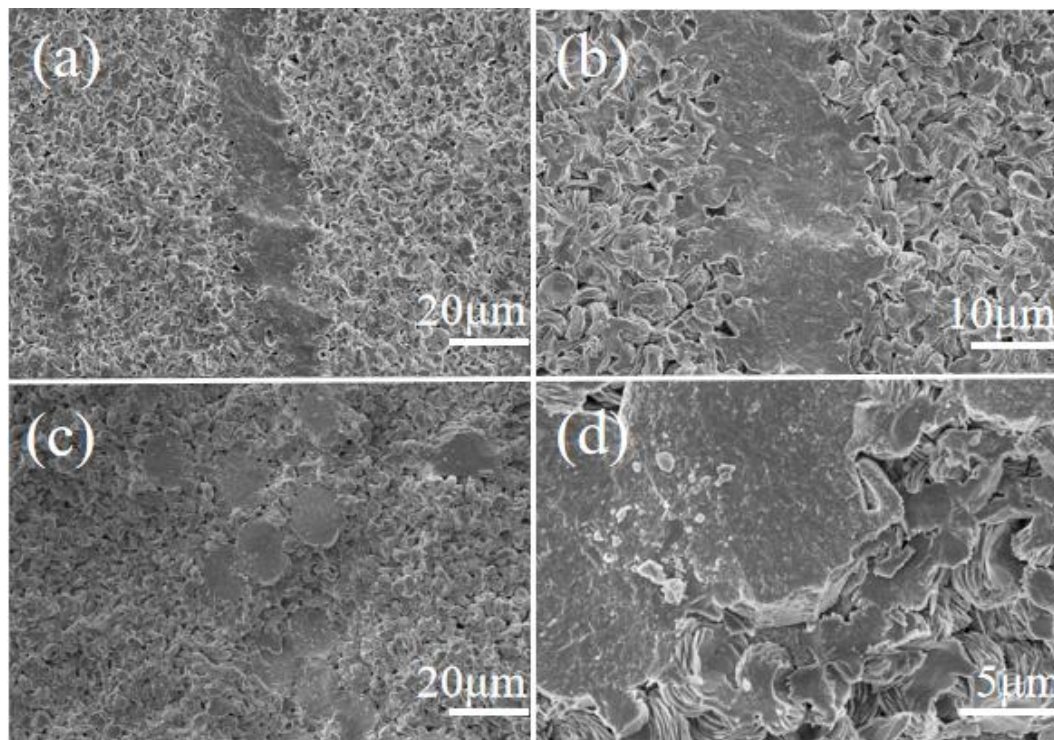


图 4-23 Ai2 断口形貌：(a) 低倍下 Ai2 基体断口形貌；(b) Ai2 基体微观形貌；(c) 和 (d) Ai2 内部界面相形貌和氧化铝纤维形貌

图 4-24 为复合材料 Ai3 断口微观形貌。图 4-24 (a) 和 (b) 中可以发现 Ai3 基体断面整体呈凹凸不平结构，这归因于裂纹在复合材料基体内发生了路径偏转。从图 4-24 (c) 和 (d) 中纤维微观形貌可以看出，纤维结构保持完整，复合材料 Ai3 内部纤维间及纤维与基体间界面明显，呈弱结合模式。此外，在纤维侧面还能够观察到磷酸镧界面相剥落的痕迹，在高倍照片 4-24 (d) 可以看到明显的纤维拔出现象，表明厚度足够的界面相能够阻止纤维和基体之间的强结合，纤维拔出的长度较长，在纤维拔出过程中需要克服较大的滑移阻力，消耗大量断裂能，从而提高复合材料 Ai3 的断裂韧性。

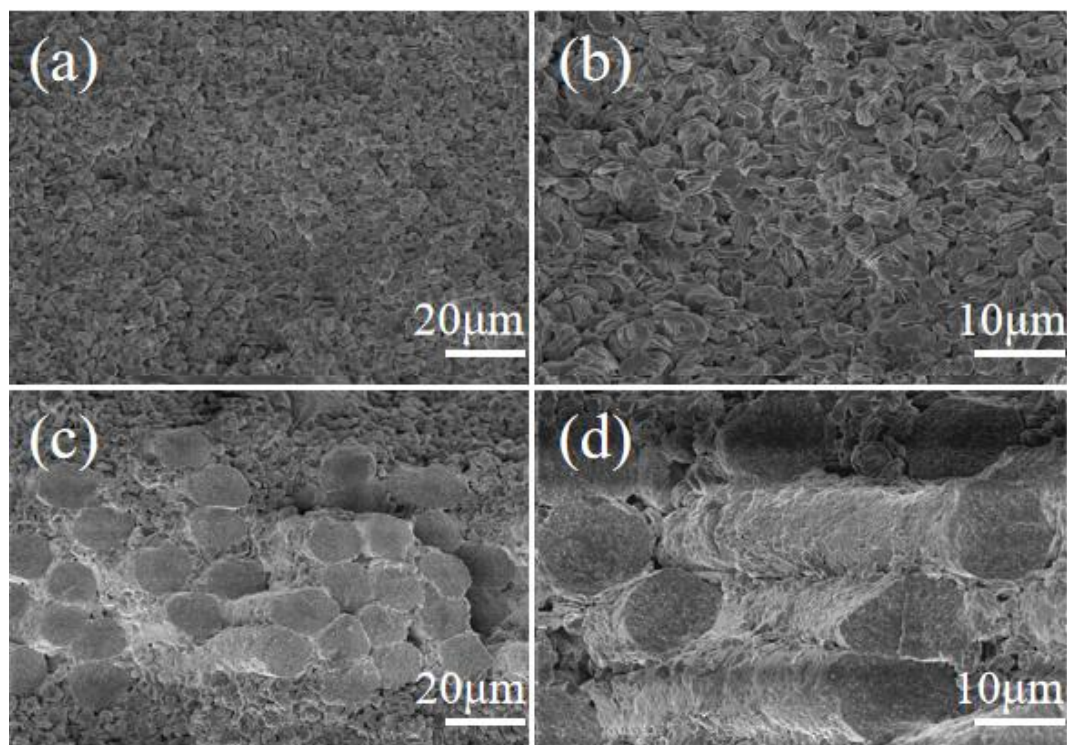


图 4-24 Ai3 断口形貌：（a）低倍下 Ai3 基体断口形貌；（b）Ai3 基体微观形貌；（c）和（d）Ai3 内部界面相形貌和氧化铝纤维形貌

4.5.2 氧化铝复合材料力学性能

图 4-25 为复合材料 Ai1、Ai2 和 Ai3 的力学性能曲线，其中图 4-25（a）和（b）为复合材料 Ai1 的抗弯强度和断裂韧性曲线，图 4-25（c）和（d）为复合材料 Ai2 的抗弯强度和断裂韧性曲线，图 4-25（e）和（f）为复合材料 Ai3 的抗弯强度和断裂韧性曲线。Ai2 和 Ai3 图 4-25（a）和 4-25 图（b）中载荷在达到最大值之前，曲线中出现了多个不连续的应力下降点，这表明在应力达最大值之前，材料中弱界面分担了载荷。图 4-25（c）和图 4-25（d）均表现出脆性断裂模型，造成这样的原因可能是材料中弱界面的含量低，裂纹没有沿着界面处偏转，但曲线的位移增加，表明材料的断裂功得到提高。图 4-25（e）和图 4-25（f）的裂纹扩展行为与图 4-25（a）和（b）相同。

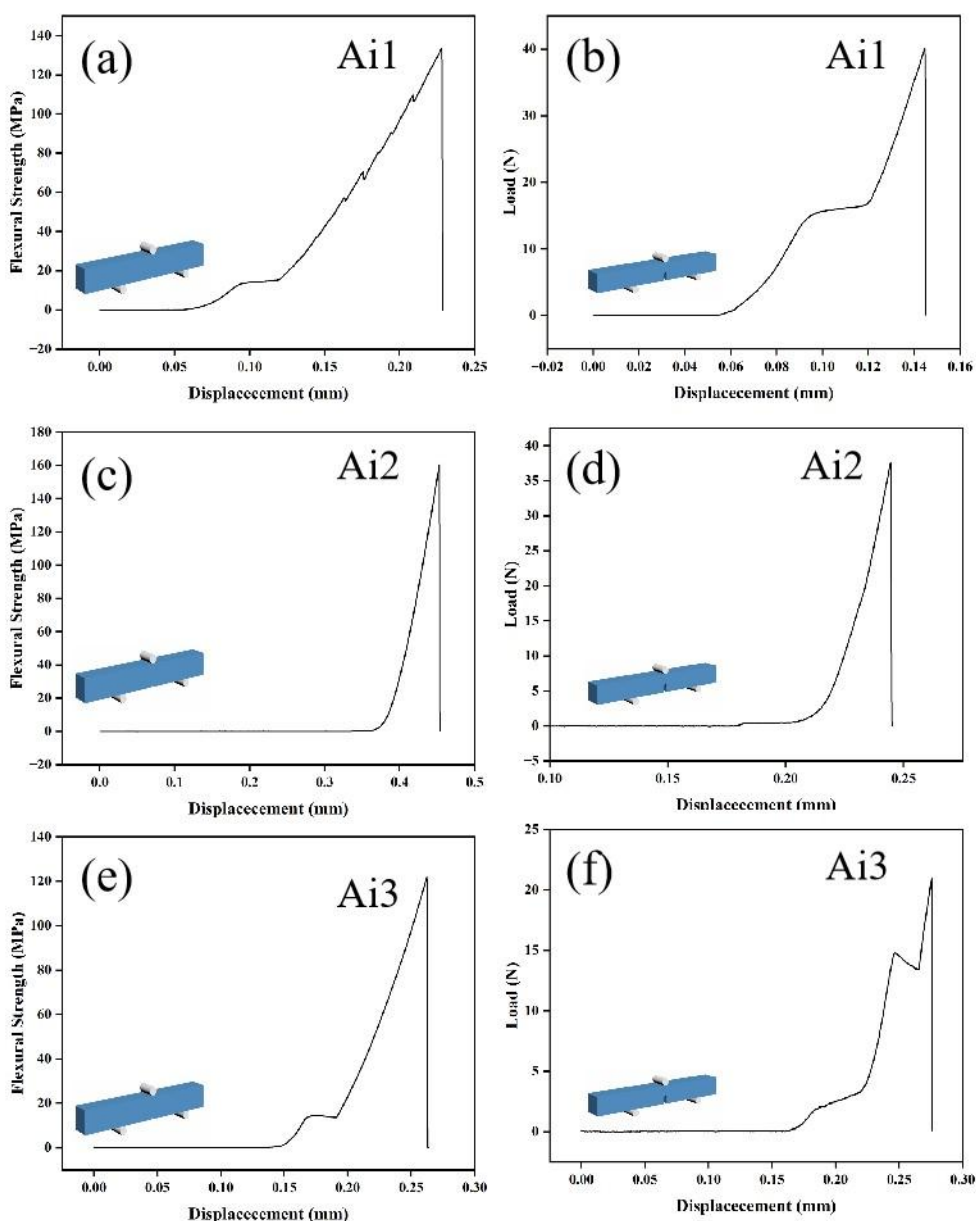


图 4-25 不同涂覆次数磷酸镧界面相制备的复合材料的弯曲强度图：（a）Ai1；（b）单边切口梁三点弯曲法 Ai1；（c）Ai2；（d）单边切口梁三点弯曲法 Ai2；（e）Ai3；（f）单边切口梁三点弯曲法 Ai3；

对比 Ai1、Ai2 和 Ai3 的单边切口梁试样载荷-位移曲线可以发现，Ai1 和 Ai3 曲线形状相似，Ai2 的曲线和三点弯曲强度-位移曲线相似均为脆性断裂模式。结合图 3-18 不同涂覆次数的纤维界面相分析，前驱体涂覆一次制备的磷酸镧界面相与纤维结合较弱，纤维与界面相间存在缝隙，导致复合材料断裂过程中纤维与界面相脱粘而拔出，对应的载荷-位移曲线增加过程中会出现小平台后继续上升。

前驱体涂覆两次制备的磷酸镧界面相与纤维结合较强，且界面相表面较光滑，复合材料断裂过程中纤维、界面相和基体间结合较强，复合材料呈脆性断裂模式。前驱体涂覆三次制备的磷酸镧界面相形貌由光滑变粗糙，导致界面相与基体间结合力下降，复合材料断裂过程中界面相包覆的纤维与基体分离拔出（图 4-24d），对应的载荷-位移曲线也会先出现小平台后继续上升。

复合材料 Ai1、Ai2 和 Ai3 的力学性能如表 4-3 所示。复合材料 Ai1 弯曲强度为 160 MPa，断裂韧性为 $2.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 78.8 J/m^2 。复合材料 Ai2 的弯曲强度为 165 MPa，断裂韧性为 $2.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 82.5 J/m^2 。复合材料 Ai3 的弯曲强度为 129 MPa，断裂韧性为 $3.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 108.8 J/m^2 。从数据可以看出，随着涂覆次数的增加，复合材料的各弯曲强度先上升后下降，断裂韧性和断裂功随着次数增加而增加。这是因为随着复合材料中弱界面相的体积占比持续增加，导致整体材料强度略有下降，断裂韧性和断裂功增加。

表 4-3 不同界面相涂覆次数制备的复合材料的弯曲强度、断裂韧性以及致密度

样品	弯曲强度(MPa)	断裂韧性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	断裂功 (J/m^2)
Ai1	160	2.1	78.8
Ai2	165	2.76	82.5
Ai3	129	3.29	108.8

4.6 本章小结

(1) 采用 800°C 和 900°C 合成的氧化铝晶花均可以获得各向同性的微观结构，基于氧化铝晶花的特殊结构，复合材料均表现为非脆性断裂行为。由于 At800 和 At900 内部的氧化铝纤维表面未包覆磷酸镧界面相，氧化铝基体内部纤维烧结为一体。复合材料 At800 的弯曲强度为 117 MPa、断裂韧性为 $2.68 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和断裂功为 79.9 J/m^2 ，复合材料 At900 的弯曲强度、断裂韧性和断裂功分别为 104 MPa、 $1.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 54.4 J/m^2 。

(2) 采用厚度均为 1 mm，宽度分别为 1 mm、2 mm 和 3 mm 三种尺寸的纤维独石单元制备了复合材料。复合材料内部弱界面体积占比随胞体宽度增加而减少，氧化铝基复合材料的弯曲强度、断裂韧性和断裂功随着胞体尺寸增加而增加。其中在胞体宽度为 3mm 的复合材料 As3 的弯曲强度为 264 MPa，断裂韧性为 $2.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 108 J/m^2 。

(3) 磷酸镧界面相的引入可以在纤维基体间形成弱界面，随着磷酸镧界面相涂覆次数的增加，磷酸镧界面相、纤维及氧化铝基体间结合力先升高再下降。氧化铝基复合材料的弯曲强度先上升后下降，断裂韧性从 $2.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升至 $3.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功从 82.9 J/m^2 提升至 108.8 J/m^2 。

第 5 章 结论

本文针对氧化铝陶瓷的本征脆性问题,通过非均质沉淀法制备磷酸镧界面相,揭示了前驱体比例、浓度、涂覆次数对界面相形貌和纤维性能的影响规律。以磷酸镧界面相包覆的氧化铝纤维为增韧相,熔盐法自制的氧化铝晶花为胞体,硅氧碳为胞体外层构筑纤维独石结构,通过热压烧结工艺制备了氧化铝基复合材料。研究了氧化铝晶花合成温度、纤维独石胞体尺寸和磷酸镧界面相对氧化铝基复合材料的微观性能和力学性能的影响。主要结论如下:

1. 采用非均匀沉淀法在氧化铝纤维上制备磷酸镧界面相,研究了前驱体比例、浓度及涂覆次数对纤维形貌和力学性能的影响。当前驱体比例(LA:P:CA)为 1:2:2 时,纤维表面形貌最均匀致密,平均拉伸强度达到 1.1 GPa。当前驱体浓度为 300 g/L 时,纤维表面界面相厚度最大(400 nm),且平均拉伸强度随浓度增加而提升,在 400 g/L 时达到 1.4 GPa。随着涂覆次数增加,界面相厚度和平均拉伸强度显著提高,3 次涂覆后界面相厚度达 1 μm ,拉伸强度提升至 1.9 GPa。

2. 800 $^{\circ}\text{C}$ 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 合成的氧化铝晶花为基体均能获得各向同性复合材料,由于未包覆磷酸镧界面相,氧化铝纤维在基体内部烧结为一体,复合材料表现为非脆性断裂行为。At800 的弯曲强度为 117 MPa,断裂韧性为 2.68 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,断裂功为 79.9 J/m^2 ; At900 的弯曲强度为 104 MPa,断裂韧性为 1.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,断裂功为 54.4 J/m^2 。

3. 研究了不同尺寸纤维独石单元(1 mm、2 mm、3 mm 宽度)对复合材料性能的影响。结果表明:随着胞体宽度增加,复合材料内部弱界面体积占比减少,力学性能显著提升。当胞体宽度为 3 mm 时,复合材料 As3 的弯曲强度达到 264 MPa,断裂韧性为 2.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,断裂功为 108 J/m^2 ,表现出优异的综合性能。

4. 磷酸镧界面相、纤维及氧化铝基体间结合力随着涂覆次数增加先上升后下降,复合材料的弯曲强度先上升后下降,断裂韧性和断裂功持续提升。复合材料 Ai3 的断裂韧性为 3.29 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,断裂功为 108.8 J/m^2 。

参考文献

- [1] QIN Mingze, ZHANG Weitao, JI Xiaochen et al. Application Research of Composite Materials in Aerospace and Rail Transit in China[J]. Hot Working Technology, 2024, 53(06): 6-9.
- [2] 王恒生, 程艳婷. 复合材料在航天领域中的研究与应用进展 [J]. 化工科技, 2013, 21(02): 67-70.
- [3] Su Yunhong, Liu Xiujuan, Yang Yongzhi. Application of Composites in Aviation and Aerospace [J]. Engineering and Testing, 2008, 48(04): 36-38.
- [4] 窦凤云. 浅谈复合材料在航空航天领域中的应用 [J]. 信息记录材料, 2020, 21(05): 18-19.
- [5] SOUTIS C, IRVING P. Polymer composites in the aero-space industry[J]. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [6] Lv Shu-yang, ZHENG Kai, ZHAO Ying-nan et al. Application of carbon fiber reinforced composite materials in the aerospace field [J]. Polyester Industry, 2024, 37(03): 71-73.
- [7] MA Yu, ZHANG Dahai, WU Jun et al. Research progress on aircraft lightweight design of ceramic matrix composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(04): 1-15.
- [8] ZENG Xinyi, ZHANG Yaxiu, JIANG Yun. Application of ceramic fiber and its braided construction in aerospace sealing material [J]. Cotton Textile Technology: 1-7.
- [9] 杨乃宾, 宋焕成. 复合材料低成本技术的特征与发展; proceedings of the 中国科协 2003 年学术年会, 中国辽宁沈阳, F, 2003 [C].
- [10] 杜善义 韩, 李文芳, 顾震隆. 陶瓷基复合材料的发展及在航空宇航器上的应用前景 [J]. 宇航材料工艺, 1991, (05): 1-11.

- [11] SHANG Feng, QIAO Bin, HE Yiqiang et al. Research Status of Near Net Shape Forming Technology for Alumina Ceramic Based Composite [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(10): 35-37.
- [12] Pettersson P, Johnsson M. Thermal shock properties of alumina reinforced with Ti(C,N) whiskers. J Eur Ceram Soc, 2003, 2(23): 309-313
- [13] Xie Zhiyun. Thermo-mechanical Properties of alumina fiber and fabric [D], 2023.
- [14] GUO Daidong. Fabrication and Performance Analysis of Alumina Ceramic Accessories [D], 2013.
- [15] LV Huanxiang. The Research on Design and Preparation and Performance of High-Reliability Alumina Ceramic Composites [D], 2023.
- [16] ZHAO Xiaoqin. Enhancement of fracture toughness of Al₂O₃-based ceramics from cellulose nanofibrils [D], 2019.
- [17] ZHANG Jianliang, MAO Yuwen, HONG Yanruo. Study On Carbon Fiber Reinforced Alumina Ceramics Matrix Composite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1994, (01): 97-101.
- [18] 史国普. 纤维增强陶瓷基复合材料概述 [J]. 陶瓷, 2009, (01): 16-20.
- [19] 马立建, 蒋明学. 氧化铝纤维增韧氧化铝陶瓷机理研究 [J]. 耐火材料, 2007, (02): 149-150.
- [20] ZHANG Xihua, ZHANG Jianhua, LIU Changhua. An overview and prospect of toughening research on alumina matrix ceramic material [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2004, (05): 14-17.
- [21] 耿广仁. 氧化铝基纤维/氧化铝复合材料的制备及其性能研究 [D], 2020.
- [22] 桂凯旋. ZrB₂ 基超高温陶瓷复合材料的低温致密化行为与性能研究 [D], 2017.
- [23] 白周喜, 高如琴, 周宁生等. ZrO₂ 含量对 Al₂O₃/ZrO₂ 复相陶瓷微观结构和力学性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(08): 1640-1644.
- [24] 张玲洁. 颗粒、晶须强韧化碳化硅陶瓷及在密封环中的应用 [D], 2012.

- [25] YIHUI T L H Q W Y H. Study of the mechanical properties and toughening mechanism of ZrO_2 particles toughened Si_3N_4 ceramics [J]. Materials Express, 2020, 10(6): 928-933.
- [26] SMIRNOV A, BARTOLOMÉ J F. Microstructure and mechanical properties of ZrO_2 ceramics toughened by 5–20vol% Ta metallic particles fabricated by pressureless sintering [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1829-1834.
- [27] 梁可可. 含硼氧化铝基陶瓷连续纤维的制备及表征 [D], 2019.
- [28] 孟强. 氧化铝基陶瓷连续纤维的制备及其性质研究 [D], 2018.
- [29] 杨苗苗. 氧化铝基陶瓷纤维的制备及其性质研究 [D], 2013.
- [30] 乔健, 刘和义, 崔宏亮等. 连续氧化铝纤维的制备及应用 [J]. 中国陶瓷, 2015, 51(08): 1-5.
- [31] 白木 顾. 氧化铝纤维的优良性能 [J]. 轻金属, 2004, (03): 58.
- [32] 张珂, 许平, 张超等. 国产 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的室温和 1000 °C 拉伸性能 [J]. 材料工程: 1-7.
- [33] SU J, ZHANG X, LI J, et al. Al_2O_3 fiber-reinforced MAX phase ceramic matrix composite [J]. Ceramics International, 2024, 50(14): 25400-25411.
- [34] CHEN Z, LAN D, GAO R, et al. The effect of fibers addition on the microstructure and mechanical properties of ZrO_2 fibers toughened $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) solidified ceramics [J]. Materials Today Communications, 2024, 40.
- [35] MO R, YIN X, YE F, et al. Electromagnetic wave absorption and mechanical properties of silicon carbide fibers reinforced silicon nitride matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 39(4): 743-754.
- [36] GUO S. Fiber size effects on mechanical behaviours of SiC fibres-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 5099-5104.
- [37] 程业红. ZrB_2 -SiC-Graphene 仿生复合微结构构建及增韧机制研究 [D], 2019.
- [38] 马雪飞. 纤维独石 ZrB_2 超高温陶瓷的制备与表征 [D], 2022.
- [39] 刘兰勇. 纤维独石硼化锆陶瓷的制备与表征 [D], 2023.

- [40] CHEN B, XIAO G, YI M, et al. Structural design and toughening mechanism of laminated graphene ceramic tool materials [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(22): 32264-32275.
- [41] WEI C, LIU L, SUN M, et al. Ablation performance and mechanism of fibrous monolithic $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramics prepared by wet-spinning co-extrusion method under plasma flame [J]. *Ceramics International*, 2024.
- [42] JIANQI C, WEILI W, XIAONING S, et al. Microstructure and mechanical properties of zirconia toughened nacre-like alumina ceramics [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2022, 855.
- [43] 王仕成. YSZ 基仿生层状结构高温封严涂层制备及性能研究 [D], 2022.
- [44] 徐世帅, 张旺玺, 梁宝岩. 先驱体法制备碳化硅/硅氧碳陶瓷复合材料 [J]. *中国陶瓷*, 2016, 52(02): 62-66.
- [45] 余娟丽, 李森, 吕毅等. 先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(02): 484-690.
- [46] 艾江, 张小红, 王坤等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料合成技术及发展趋势 [J]. *佛山陶瓷*, 2016, 26(11): 3-7.
- [47] 谢茂松. 陶瓷注浆/先驱体法制备 $\text{Cf/ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料与性能研究 [D], 2019.
- [48] 张文正. C/C-SiC 复合材料的制备与力学、抗氧化性能研究 [D], 2020.
- [49] WANG W, GAO X, LI Z, et al. High performance $\text{Cs}_f\text{/SiC}$ ceramic matrix composites fabricated by material extrusion 3D printing and precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(21PC): 44511-44520.
- [50] FEIYAN C, DEWEI N, BOWEN C, et al. Efficient fabrication and properties of 2D $\text{C}_f\text{/(Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C-SiC}$ high-entropy ceramic matrix composites via slurry infiltration lamination combined with precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(16): 7403-7410.
- [51] 刘坤, 马北越, 任鑫明等. 热压烧结制备陶瓷材料的研究进展 [J]. *耐火与石灰*, 2021, 46(06): 16-22.

- [52] 陆有军, 王燕民, 吴澜尔. 碳/碳化硅陶瓷基复合材料的研究及应用进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(21): 14-19.
- [53] 赖俊杰, 王坤杰, 张兆甫. ZrC-SiC 陶瓷改性 C/C 复合材料的制备及抗烧蚀性能的研究进展 [J]. 炭素, 2023, (04): 27-40.
- [54] 李丹, 刘洪军, 李亚敏. 石墨烯/陶瓷复合材料制备工艺研究进展 [J]. 精密成形工程, 2022, 14(02): 51-59.
- [55] 潘真, 阿拉腾沙嘎. 超高温陶瓷基复合材料的制备与性能研究 [J]. 造纸装备及材料, 2022, 51(10): 55-57.
- [56] 宋培龙, 杨学锋, 王守仁等. 真空热压烧结和冷压烧结叠层陶瓷的摩擦学特性 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35(04): 40-45.
- [57] QIU H, WEI H, REN S, et al. Enhanced mechanical/electrical properties of in situ synthesized SiC-TiB₂ ceramic composites by reactive hot-pressing sintering [J]. Ceramics International, 2024, 50(20): 38808-38814.
- [58] DING X, PAN K, LIU Z, et al. Effects of TiC particle size on microstructures and mechanical properties of B₄C-TiB₂ composites prepared by reactive hot-press sintering of TiC-B mixtures [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 10425-10430.
- [59] 杨明升, 庄艳歆, 邢鹏飞等. 热压烧结法制备 B₄C-CeB₆ 陶瓷材料微观结构及力学性能的研究 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(03): 431-437.
- [60] 刘荣军 周, 张长瑞, 曹英斌. 化学气相沉积(CVD)法制备先进陶瓷材料 [J]. 高科技纤维与应用, 2002, (02): 16-20.
- [61] 杨修春 丁. CVD 法制备陶瓷材料的进展 [J]. 硅酸盐通报, 1996, (01): 36-39.
- [62] 成来飞, 张立同, 梅辉等. 化学气相渗透工艺制备陶瓷基复合材料 [J]. 上海大学学报(自然科学版), 2014, 20(01): 15-32.
- [63] 焦健, 刘善华. 化学气相渗透工艺(CVI)制备陶瓷基复合材料的进展研究 [J]. 航空制造技术, 2015, (14): 101-104.
- [64] 王秋野, 韩琳, 赵滢宇. C/SiC 复合材料制备技术及应用现状 [J]. 纤维复合材料, 2023, 40(01): 115-119.
- [65] 杨瑞, 齐哲, 杨金华等. 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料及其制备工艺研究进展 [J]. 材料工程, 2018, 46(12): 1-9.

- [66] ZHAN C T, LIU Y Q, CHEN J P, et al. Hoop tensile properties of SiC fiber-reinforced SiC matrix composite tubes with/without CVD-SiC coating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(14): 116707-116707.
- [67] DUAN L, QIUPING Y, XUECHAO L, et al. Study on the fiber/matrix interface modification of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ composites with polymer derived double-layer coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(16): 7381-7389.
- [68] HAIJUN P, FA L, XIN-YUAN F, et al. Construction of compound interface in SiC/mullite ceramic-matrix composites for enhanced mechanical and microwave absorbing performance [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(11): 4916-4926.
- [69] LIU H T, YANG L W, HAN S, et al. Interface controlled micro- and macro-mechanical properties of aluminosilicate fiber reinforced SiC matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(3): 883-890.
- [70] 徐彬, 杨会永, 罗瑞盈等. 连续纤维增强 SiC 基复合材料界面相力学及抗氧化改性研究进展 [J]. 航空动力学报, 2023, 38(04): 921-930.
- [71] 王衍飞, 刘荣军, 张金等. SiCf/SiC 陶瓷基复合材料制备技术研究进展 [J]. 材料工程: 1-46.
- [72] 刘海韬, 程海峰, 王军等. SiCf/SiC 复合材料界面相研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(01): 10-14.
- [73] 张金, 刘荣军, 王衍飞等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料新型界面相研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(09): 1869-1877.
- [74] 李俊生, 张长瑞, 李斌. 陶瓷基复合材料中氮化硼界面相研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(17): 14-21.
- [75] 王衍飞, 张金, 成俊智等. 一种抗高温水氧侵蚀准塑性界面相的制备方法:202211174764.3[P].2023-06-16.
- [76] 冻瑞岚, 彭志航, 向阳等. 氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料的组成及制备工艺的研究进展 [J]. 材料工程, 2023, 51(10): 27-41.
- [77] 任江, 赵英娜, 张萌. 纤维增强陶瓷基复合材料界面及增韧机制的进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2013, 34(02): 3-6.

- [78] 陈智勇, 刘建寿, 徐颖强等. 碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料界面相的研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2019, 40(06): 701-709.
- [79] LIU M, ZHANG S, LUO Y, et al. Theoretical investigation on structure, mechanical performance and oxidation resistance of the boron-doped PyC interphase in SiC_f/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(5): 3074-3083.
- [80] 何新波 杨, 张长瑞, 周新贵. 连续纤维增强陶瓷基复合材料概述 [J]. 材料科学与工程, 2002, (02): 273-278.
- [81] 方成. 碳纤维表面 C 和 SiC 涂层的制备及性能分析 [D], 2016.
- [82] MA X, YIN X, FAN X, et al. Improved tensile strength and toughness of dense C/SiC-SiBC with tailored PyC interphase [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(5): 1766-1774.
- [83] Miao Y, Zhang F, Yang Z, et al. Incorporation of BN-coated carbon fibers into ZrB₂/SiBCN ceramic composites and their ablation behavior [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1078-1085.
- [84] XIAOXU L, JIAJIA S, WEI L, et al. The effect of deposition temperature of BN interphase on the tensile properties of SiC fibers [J]. Ceramics International, 2023, 49(24PA): 40630-40637.
- [85] ZHOU Y, ZHOU W-C, LUO F, et al. Effects of dip-coated BN interphase on mechanical properties of SiC_f/SiC composites prepared by CVI process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1400-1406.
- [86] 孙敬伟, 王洪磊, 周新贵. 氧化铝纤维增强氧化铝基复合材料研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(11): 4092-4112.
- [87] 钟文丽, 刘一畅, 秦高磊等. 含 LaPO₄ 界面相的氧化铝纤维增强陶瓷基透波复合材料的制备和性能研究 [J]. 空军工程大学学报, 2024, 25(03): 28-35.
- [88] 刘伟东. Tyranno ZMI 纤维表面 LaPO₄ 涂层的制备及表征 [D], 2014.
- [89] ZHONGKAI X, JIAN Z, ZHE C, et al. LaPO₄ coating on alumina-based fiber: Strength retention of fiber and improvement of interfacial performances [J]. Ceramics International, 2022, 48(6): 7836-7849.

- [90] 刘莹莹, 乔英杰, 张贺新. 纤维独石陶瓷复合材料的研究进展 [J]. 材料工程, 2009, (S2): 345-348.
- [91] 刘大钊. 多维度铝硅酸盐纤维增韧莫来石基复合材料制备与性能研究 [D], 2019.
- [92] 李学武. 连续氧化铝纤维增强氧化锆陶瓷基复合材料的制备和性能研究 [D], 2020.

攻读硕士学位期间学术成果

[1]Dazhao L ,**Junfeng H** ,Guangyuan Z , et al.Effect of synthesizing temperature of alumina powder with rose-like structure on the microstructure and mechanical property of alumina ceramic[J].Journal of Materials Research and Technology,2024,281907-1914.

[2]Dazhao L ,Guangyuan Z ,**Junfeng H** , et al.Fabrication and mechanical properties of layered ceramic based on mullite platelets prepared via molten salt method[J].Ceramics International,2023,49(16):27416-27422.

致谢

文末搁笔，忽觉岁短。

行文至此，二十载求学路将尽。回首这段求学路，我深感幸运与感恩。在此，我谨向所以在我求学过程中给予帮助、支持与鼓励的老师、同窗、家人致以最诚挚的谢意。

落其实者思其树，学其成时念吾师。人生之幸，得遇一良师。感谢导师刘大钊副教授带领我进入科研的道路，犹记初见时，您的谆谆教诲："严谨不仅是科研准则，更应是生活态度。"三年来，您言传身教。感谢您不辞辛苦的指导我的实验，在实验失败时依旧给予我鼓励。感谢您在生活中对我的关心，帮助我解决困难。感谢您在论文写作中给予的启发和宝贵建议，没有您的辛勤付出和无私帮助，就没有这篇文论的完成，更没有我今日的收获与成长。

同窗相伴，情谊长存。感谢我的课题组成员和实验室伙伴们，感谢张广源师兄对我在实验设备上的指导，感谢操天彪、方婷、陆钱宝、张雨晴、刘兴建师弟师妹们对我实验上的帮助。感谢我的同班同学，感谢谢国文、马忠云、成威、余家伟、黄硕等同学平日里给予的帮助。

椿萱之恩，山高水长。感谢我的父母，是他们用无私的爱养育了我，给予了我温暖的家庭和坚实的后盾。在我求学的道路上，他们始终默默支持着我，鼓励我追求自己的梦想。无论遇到什么困难，他们总是给予我向前的力量，他们的爱是我不断前行的动力源泉，让我在面对挑战时能勇敢地坚持下去。

回首过去，轻舟已过万重山，遥望将来，前路漫漫亦灿灿。感恩研究生生涯中的所有相遇。