

含 LaPO_4 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

钟文丽, 刘一畅, 秦高磊, 马新洲, 叶冉冉, 张剑, 吕毅

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京, 100074)

摘要 氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料具有力学性能好、高温抗氧化、耐腐蚀、介电性能优异等特点, 可用于天线罩耐高温透波功能材料。以氧化铝纤维为增强体, 以氧化铝浆料、莫来石溶胶为基体, 磷酸铜作为界面层材料, 制备出了氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料, 并对复合材料在室温以及 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的拉伸强度进行表征, 同时通过扫描电镜观察其破坏规律。结果表明: 引入 LaPO_4 界面相的复合材料, 室温下的拉伸强度为 $148.3\ \text{MPa}$, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下的拉伸强度为 $129.6\ \text{MPa}$, 与无界面相复合材料拉伸强度相比分别提高了 20.1% 和 24.9% 。无界面相的氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料断口平整, 呈现脆性断裂, 存在 LaPO_4 界面相的氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料断口有大量纤维拔出, 表现出韧性断裂特征。含有 LaPO_4 界面的复合材料在 $10\ \text{GHz}$ 、常温下介电常数均值为 5.77 , 介电损耗为 $0.001\ 8$ 。在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 下材料的介电常数均值为 6.18 , 介电损耗为 $0.002\ 0$ 。相对于常温条件, 介电常数和介电损耗的变化率分别为 7.10% 和 11.1% , 满足变化率小于 15% 的要求, 有望用于透波复合材料领域。

关键词 氧化铝; 磷酸铜界面; 复合材料; 拉伸强度; 透波率

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2024.03.005

中图分类号 U416.216 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2024)03-0028-08

Research on Preparation and Performance of Al_2O_3 Fiber Reinforced Ceramic Wave-Transparent Composite Containing LaPO_4 Interface

ZHONG Wenli, LIU Yichang, QIN Gaolei, MA Xinzhou, YE Ranran, ZHANG Jian, LYU Yi

(Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract Alumina fiber reinforced ceramic matrix composites are characterized by good mechanical properties, high temperature oxidation resistance, corrosion resistance and excellent dielectric properties. This material can be used as a kind of high temperature-resistant wave-transmitting functional material for radome. Taking Al_2O_3 and mullite slurry as basement, Al_2O_3 fiber as reinforcement, and LaPO_4 as interface, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite is fabricated by repeating infiltration and high temperature treatment process. And then, the tensile strength of the composites at room temperature and $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ are measured, and the SEM is employed in observing the fracture microstructure. The tensile strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites with LaPO_4 interface at room temperature is $148.3\ \text{MPa}$, and increment of tensile strength is 20.1% in comparison with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites without interface. The tensile strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites with LaPO_4 interface at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ is $129.6\ \text{MPa}$, and its

收稿日期: 2023-05-30

作者简介: 钟文丽(1985—), 女, 江西抚州人, 高级工程师, 博士, 研究方向为材料科学与工程。E-mail: 94120347@qq.com

引用格式: 钟文丽, 刘一畅, 秦高磊, 等. 含 LaPO_4 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(3): 28-35. ZHONG Wenli, LIU Yichang, QIN Gaolei, et al. Research on Preparation and Performance of Al_2O_3 Fiber Reinforced Ceramic Wave-Transparent Composite Containing LaPO_4 Interface[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2024, 25(3): 28-35.

increment is 24.9% in comparison with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites without LaPO_4 interface. The SEM observation shows that the fracture surface of the composite without LaPO_4 interface is smooth at crack, and brittle in fracture. A large number of fibers are pulled out in the fracture of alumina fiber reinforced ceramic matrix composites with LaPO_4 interface phase, showing ductile fracture characteristics. The average dielectric constant of the composite material is 5.77 and the dielectric loss is 0.001 8 when the frequency is 10 GHz and RT; the average dielectric constant of the material at 1 300 °C is 6.18 with the dielectric loss is 0.002 0. The change rate of electric constant and dielectric loss is 7.10% and 11.1% respectively, meeting the needs of change rate <15%, and such a material is expected to be used in the field of wave-transparent composite materials.

Key words salumina; lanthanum phosphate interface; composite; tensile strength; transmissivity

飞行器在长时高温高速的飞行过程中,尤其在可重复使用的条件下,必须承受严酷的力/热/噪声耦合载荷的恶劣环境^[1]。作为保障高精度制导与气动外形的核心关键部件,飞行器的天线罩需要经受严苛的气动力热考验,而作为天线罩的材料,其本身需要满足高强度、耐高温烧蚀、抗氧化、可重复使用及高温透波等条件。为了满足这些条件,纤维增强陶瓷基透波复合材料是天线罩材料的首选方案。

目前用于透波材料的复合材料体系主要有石英纤维、氮化物纤维、氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料^[2]3种纤维体系。石英纤维增强二氧化硅复合材料由于成本较低,且可以在1 000 °C下满足使用要求,是目前较广泛应用的陶瓷基复合透波材料,但其强度和模量较低。氮化物纤维增强陶瓷基复合材料虽然具有较好的耐温性及高温强度,但长时间处于高温环境下易氧化,材料力学性能会下降。同时,氮化物纤维的价格是限制其大规模工业应用的瓶颈。相比之下,用连续氧化铝纤维作为增强体制备的氧化物陶瓷基复合材料高温力学性能好、抗氧化性好、可重复使用且价格适宜,在高温透波复合材料领域具有良好应用前景。

连续氧化铝纤维是成熟的高性能陶瓷纤维,具有高强高模、耐腐蚀、高温抗氧化等优点。国外已实现氧化铝纤维的商品化,最常用的是美国3M公司生产的Nextel系列(Nextel-550、Nextel-610和Nextel-720)纤维^[3-7]。3M公司生产的Nextel-720纤维的介电常数为5.8,其晶相组成有2种:分别为莫来石和氧化铝。720纤维抗蠕变性能好,在1 300 °C热处理后依旧有较高的高温强度保留率。相比石英纤维复合材料,720纤维复合材料在耐高温透波复合材料领域应用前景更好。

美国、德国等国家已经掌握了氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料的相关制备技术,并进入工程化应用阶段。Schneider等^[8]成功制备了莫来石纤维增强陶瓷基复合材料,并掌握了特殊形状构件的加工成形技术,其生产的隔热瓦等产品已经投入工程化

应用。Zok等^[8]利用陶瓷浆料浸渍-缠绕工艺(SI-W)制备了Nextel-720纤维增强莫来石和氧化铝(N720/MA)复合材料,研究发现,材料的室温拉伸强度为149 MPa,且经1 200 °C高温处理后材料依旧具有较高的强度保留率。德国宇航中心(DLR)^[9]使用Nextel-610纤维开发出了WHIPOX系列材料,并且制备出了导引头天线罩试验件,顺利通过了典型环境下的风洞试验考核。

为了提高复合材料的高温力学性能,需要在纤维和基体之间制备界面层,以提高复合材料的断裂韧性。常用的复合材料界面相有PyC、BN、稀土-磷酸盐类材料等^[10-12]。 LaPO_4 是一种典型的稀土-磷酸盐类弱界面材料,其力学性能较低,可耐温至2 000 °C、与PyC、BN等界面相材料相比具有更好的高温抗氧化性能,同时与氧化铝纤维有着较好的物理化学相容性,能有效提高氧化铝基复合材料的高温力学性能和抗氧化性能,是应用较为广泛的界面材料^[13-15]。Kuo等^[13]在氧化铝纤维表面沉积了 LaPO_4 界面相,使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的高温力学性能得到有效提高。Bao等^[14]以 $\text{AlNO}_{3.9}\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液为原材料,在Nextel 720纤维表面制备了 AlPO_4 界面相,材料的高温力学性能得到明显改善。Keller等^[15]研究了 LaPO_4 界面对N610/ Al_2O_3 复合材料力学性能的影响:N610/ Al_2O_3 复合材料的拉伸强度为168 MPa,而N610/ $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的拉伸强度为220 MPa。在1 200 °C下处理5 h后,N610/ Al_2O_3 复合材料的拉伸强度显著降低至45 MPa,而N610/ $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的拉伸强度仍有198 MPa。

国内连续氧化铝纤维的研制工作尚处初始阶段,近十年来,氧化铝/氧化铝陶瓷基复合材料技术虽然进步显著,但距离实际工程应用还有很大的进步空间^[16]。王义^[12]以氧化物(SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)溶胶和连续铝硅酸盐(AS)纤维为原料制备了 AS_f/SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料。这2种复

合材料的最大弯曲强度为 120~130 MPa;室温介电常数为 3~4,在 1 200 °C 时虽然介电常数有所增加,但依旧保持着较好的介电性能。孙妮娟等^[17]采用多种编织结构形式的连续氧化铝纤维为增强体,以二氧化硅和氧化铝复合浸渍液为基体,通过真空压力浸渍、压力固化、高温分段热处理等步骤,制备得到氧化铝纤维增强复合材料。复合材料的室温拉伸强度为 310 MPa,升温至 1 100~1 200 °C 后材料的拉伸强度保留率约为 40%~50%,力学性能比 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料高。梁艳媛等^[18]采用纤维缠绕机制备了氧化铝纤维预浸料,通过预浸料叠层热压工艺获得了 610 氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料,该材料具有较高的抗拉强度和抗弯曲强度。使用溶胶-凝胶法制备具有磷酸镧界面层的氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料,研究 LaPO_4 界面相对复合材料高温力学性能的影响的报道比较少见。

本文首先采用溶胶-凝胶法在氧化铝纤维三维织物表面制备了 LaPO_4 界面层,然后使用氧化铝粉浆料、氧化铝溶胶和莫来石溶胶作为基体,以氧化铝三维织物作为增强体,分别制备了无界面以及含 LaPO_4 界面相的 Al_2O_3 纤维增强陶瓷基复合材料,并对材料的力学性能进行测试,观察断面的微观结构,探究了 LaPO_4 界面相对 Al_2O_3 纤维增强陶瓷基复合材料室高温力学性能的影响,并对材料的室高温透波性能进行了初步表征。

1 实验

1.1 原材料制备

实验采用高纯纳米氧化铝粉为原材料:配置粒径为 5~10 nm 的质量分数为 55% 的高纯氧化铝粉,与去离子水混合后球磨得到氧化铝注凝浆料。实验采用自制氧化铝溶胶:以拟薄水铝石为原材料,通过酸解法制备氧化铝溶胶。所制备的溶胶无刺激性气味,整体分散均匀,无明显沉淀。实验采用自制莫来石溶胶:溶胶整体分散均匀,无明显沉淀,无刺激性气味。采用《GB/T 6900—2016》测量其莫来石含量为 99.88%,固含量为 21.2 wt%,粘度为 12.3 mPa·s。

1.2 复合材料制备

氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料的制备如图 1 所示,主要包括以下步骤:

步骤 1 氧化铝纤维三维织物的预处理:将纤维三维织物置于水中,水煮干燥后得到不含浸润剂的纤维预制品。

步骤 2 磷酸镧界面层的制备:按照 0.1 mol/L 的浓度配制六水合硝酸镧和磷酸水溶液,混合后反应得到磷酸镧前驱体溶液;真空浸渍三维织物后在 900 °C 下高温处理 1 h,得到含有磷酸镧界面的氧化铝纤维三维织物。

步骤 3 氧化铝浆料的制备:将氧化铝粉和去离子水混合均匀,球磨得到固含量为 60% 的氧化铝浆料。

步骤 4 真空浸渍氧化铝浆料:将含有界面层的氧化铝纤维三维织物真空浸渍氧化铝浆料 2 h 后,升温至 60 °C 凝胶,脱模干燥后得到复合材料粗坯。

步骤 5 高温烧结:将得到的复合材料粗坯在马弗炉中升温至 900 °C 保温 1.5 h 后冷却至常温。

步骤 6 真空浸渍氧化铝溶胶:将经过烧结的氧化铝纤维复合材料粗坯放置于模具中,真空浸渍氧化铝溶胶,90 °C 下恒温凝胶,脱模干燥。

步骤 7 真空浸渍莫来石溶胶:将经过烧结的氧化铝纤维复合材料粗坯放置于模具中,真空浸渍莫来石溶胶,而后干燥。

步骤 8 多次浸渍循环增密:重复步骤 4~7 若干次,使纤维增强陶瓷基复合材料致密化,直到复合材料增重量降为 1 % 以下。

步骤 9 高温烧结制备成品:将浸渍完前驱体的氧化铝纤维复合材料粗坯在马弗炉中升温至 1 100 °C,保温 2 h,自然冷却至室温后得到氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料成品,如图 2 所示。

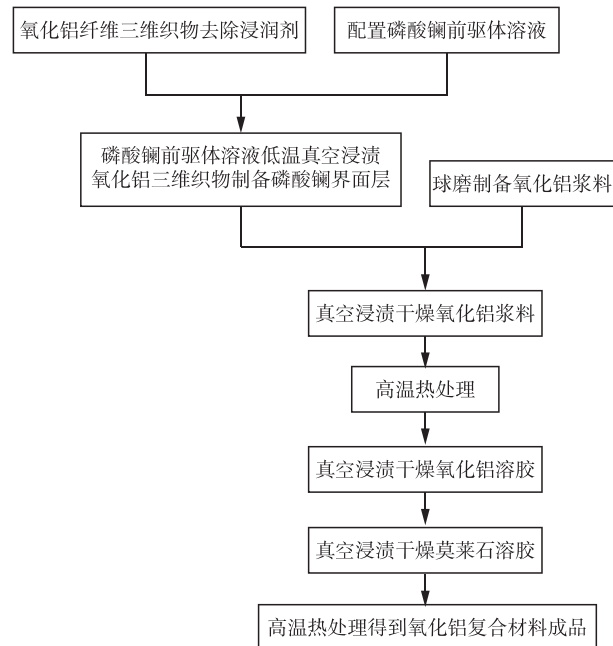


图 1 带磷酸镧界面层的氧化铝纤维增强陶瓷及复合材料制备流程

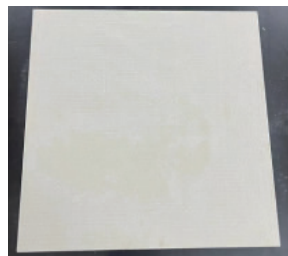


图2 氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料的实物图

1.3 测试表征

复合材料样条室温拉伸强度的测试参照《GJB 8736—2015》进行,1 200 ℃拉伸强度的测试参照《GJB10311—2021》进行,试样升温到 1 200℃后,保温 10 min 后进行测试。

复合材料样条的断口截面微观形貌采用 Hitachi FE-SEM 4800 型扫描电子显微镜进行观察。测试前,对样品喷金处理,时间约 120 s,加速电压 20 kV。

复合材料介电常数和介电损耗的测试参照《GB/T 5597—1999》进行。

2 实验结果与讨论

2.1 复合材料基体特性研究

2.1.1 氧化铝粉特性研究

为研究氧化铝粉体在复合材料制备过程中的适用性,将含氧化铝组分的浆料成坯、干燥,并在不同温度下(1 000 ℃、1 100 ℃、1 200 ℃)热压成坯,对其基本性能、弯曲强度及显微结构进行测试表征。

表1 氧化铝粉体热压基体不同温度处理不同时间的性能

处理温度/℃	处理时间/h	直径/mm	收缩率 (直径方向)/%	密度/ (g/cm ³)	失重率/ %	弯曲强度/ MPa
1 000	2	49.6	99.2	2.45	4.25	48
	4	49.1	98.2	2.66	4.62	46
	6	49.1	98.2	2.70	4.31	48
1 100	2	48.3	96.6	2.89	4.55	90
	4	46.4	92.8	2.91	4.62	97
	6	46.5	93.0	2.99	4.21	120
1 200	2	43.8	87.6	3.20	5.23	219
	4	42.4	84.8	3.18	5.42	211
	6	42.1	84.2	3.29	5.05	177

从表1可以看出:在 1 000 ℃下,氧化铝陶瓷坯体开始发生收缩,随着烧结温度和保温时间的增加,坯体的收缩率有所增加,密度也有一定提升。这是因为从 1 000 ℃开始,氧化铝颗粒烧结程度逐步提高,颗粒之间的连接增强,颗粒之间缝隙变小,密度

增加。当处理温度升高至 1 200 ℃时,氧化铝坯体的收缩率达到了 84%~87%,密度升高至 3.2 g/cm³ 左右,为氧化铝理论密度的 94%。同时,坯体的弯曲强度也得到了显著提高,最高为 219 MPa。这表明在 1 200 ℃氧化铝粉体的烧结程度最好,在不考虑纤维耐温性的情况下,制备氧化铝纤维复合材料时,如果使用氧化铝粉体作为基体,可以提高烧结温度至 1 200 ℃。

经不同温度处理的氧化铝陶瓷弯曲样条的断口形貌如图3所示。从图3可以看出,1 000~1 100 ℃处理后的氧化铝陶瓷样条内部颗粒堆积较为疏松,颗粒间多为点接触连接,颗粒尺寸开始增大。当烧结温度提高到 1 100 ℃时,大部分陶瓷颗粒间的气孔已经排除,紧密堆积,且多为面面接触。烧结程度得到了显著提高,整体烧结效果较好。

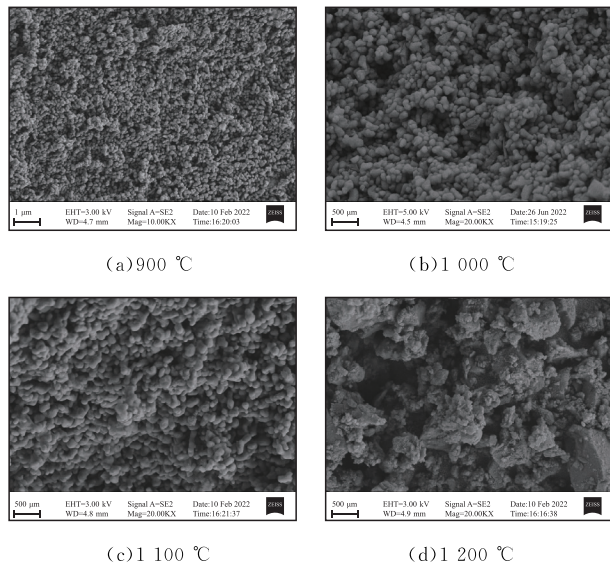


图3 不同温度处理后的氧化铝陶瓷弯曲断口形貌

而文献对氧化铝纤维的研究发现,当热处理温度升至 1 200 ℃后,由于内部晶粒长大,纤维的力学性能下降明显。因此,在制备复合材料时,复合材料的高温处理温度需小于 1 200 ℃。

2.1.2 氧化铝溶胶特性研究

图4给出了氧化铝溶胶经过凝胶以及高温裂解后的 XRD 谱图。从图4中可以看出,铝溶胶凝胶化后,在不同的裂解温度下所得的产物组成不同:900 ℃热处理 1 h 后,拟薄水铝石相全部转变为 γ -Al₂O₃ 相;在温度升高至 1 100 ℃后,氧化铝胶粒开始转变为高温稳定的 α -Al₂O₃ 相。在 1 300 ℃高温裂解后,产物峰形尖锐,宽度较窄,结晶度很高,为 α -Al₂O₃ 相。

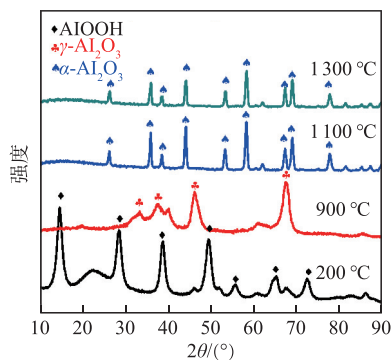


图4 氧化铝溶胶经高温裂解后 XRD 谱图

为提高复合材料的力学性能,需要将氧化铝溶胶转变为稳定的 α - Al_2O_3 晶型。因此,在制备复合材料时,使用氧化铝溶胶时,其高温处理温度需达到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.3 莫来石溶胶特性

为研究莫来石溶胶在复合材料制备过程中的适

用性,对莫来石溶胶进行 TG-DSC 分析,如图 5 所示。由图 5 可知,莫来石溶胶的失重过程主要包括 3 个部分:第 1 部分是在 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,失重均匀,约为 $24\text{ wt}\%$,为凝胶中溶剂的挥发以及硝酸盐的分解过程;第 2 部分为 $280\sim 390\text{ }^\circ\text{C}$,此阶段样品的重量急速减少了约 $18\text{ wt}\%$,此阶段在 DSC 曲线上表现为吸热,对应着莫来石溶胶中残余有机组分的挥发;第 3 部分为 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,溶胶重量在较短时间内减少了约 $2\text{ wt}\%$ 。之后当温度继续升高到 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品重量缓慢减少。从曲线可以看出,样品在 $976\text{ }^\circ\text{C}$ 时,有较大的吸热峰,在这个过程,硅氧键和铝氧键经过重新整合反应生成中间相,经过晶型转变,形成了莫来石相。

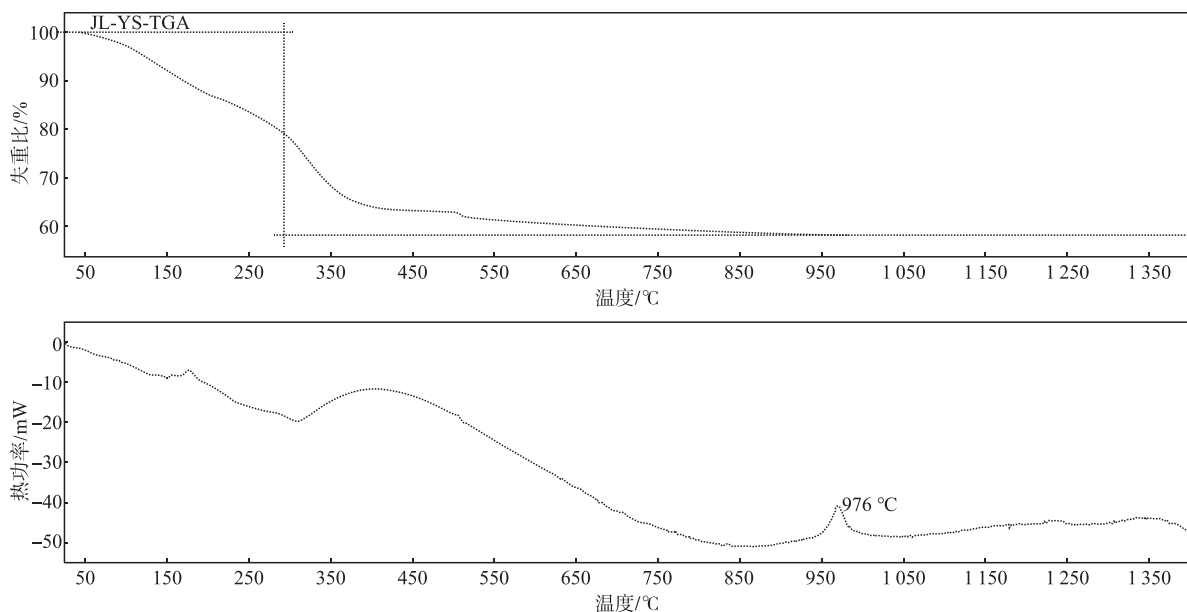


图5 莫来石溶胶的 TG-DSC 曲线

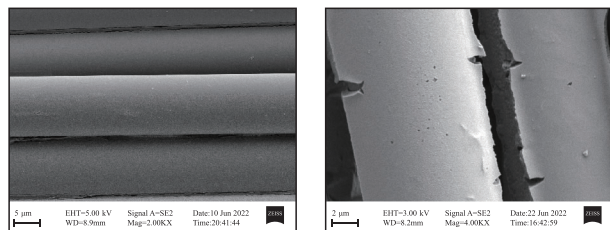
综上对氧化铝粉、氧化铝溶胶、莫来石溶胶特性的综合分析,制备氧化铝纤维复合材料的高温处理的工艺参数选择:在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 。

2.2 纤维表面 LaPO_4 界面层形貌分析

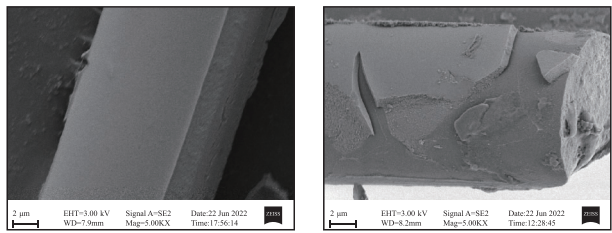
实验采用六水合硝酸镧和磷酸作为主要反应试剂,柠檬酸作为主要添加剂,氨水作为溶液 pH 值调节剂,研究了 $\text{La}:\text{P}$ 摩尔比为 $1:1$ 时,先驱体溶液浓度、浸渍温度、浸渍时间、浸渍次数、烧结温度等反应条件对氧化铝纤维 LaPO_4 界面层制备的影响,初步提出了针对氧化铝纤维织物的界面改性工艺。

实验研究发现,当先驱体溶液浓度为 46 g/L ,浸渍温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,浸渍时间为 2 h , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结,

浸渍次数为 5 时,能得到均匀连续覆盖度高的磷酸镧界面层。图 6 为磷酸镧界面层在不同放大倍数下表面和断面的 SEM 微观形貌,从图 6 可以看出,根据此工艺参数可以在纤维表面制备出有效的磷酸镧界面层。同时,从纤维断面形貌图 6(d)可以看出,纤维表面的磷酸镧界面层厚度约为 200 nm 。



(a) 纤维表面形貌图(2 kV 放大) (b) 纤维表面形貌图(4 kV 放大)



(c)纤维表面形貌图(5 kV 放大) (d)纤维断面形貌图

图 6 纤维表面磷酸镧界面层表面和断面的 SEM 微观形貌图

为考察纤维表面是否有 LaPO₄ 相关元素的存在,对图 6(c)进行 EDS 能谱分析,结果图 7 和图 8 所示。

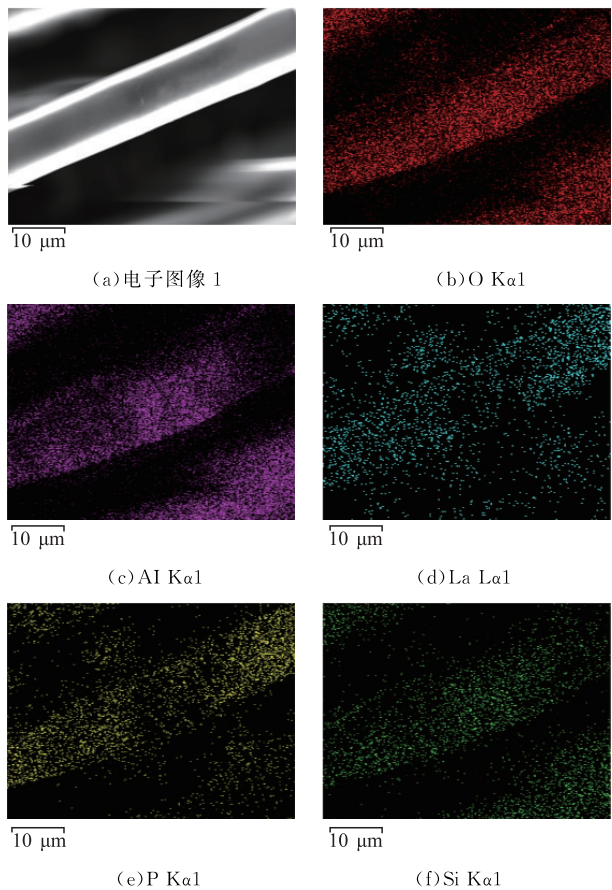


图 7 纤维表面磷酸镧界面层的能谱图

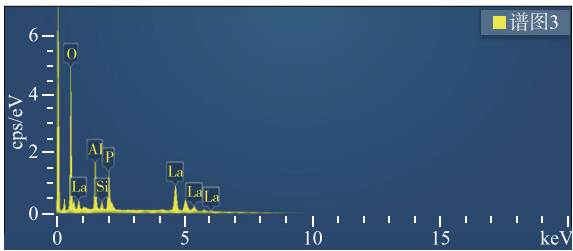


图 8 纤维表面磷酸镧界面层 EDS 元素分析

由图 7 和图 8 可知,在沉积完 LaPO₄ 界面的纤维样品表面均可以检测到大量的 Al、Si、La、P、O 等元素,且各元素均匀地分布在纤维表面,没有出现元素富集的现象,也证明了 LaPO₄ 涂层在纤维表面的覆盖性好,连续均匀分布。同时,图 8 的元素分布结果与纤维的组成以及界面层 LaPO₄ 的元素组成相

一致,其中 La : P = 8.38 : 9.93 近似于 La : P = 1 : 1,也进一步证实了纤维表面确实有 LaPO₄ 的存在。

表 2 纤维表面磷酸镧界面层元素百分比组成表

元素	O	Al	La	P	Si
原子百分比	64.73	9.25	8.38	9.93	7.71

2.3 复合材料的力学性能

将制备得到的复合材料平板材料进行加工,制备测试用样条,并采用相应的测试标准对材料的拉伸性能进行了测试,试样 A 表示无界面,试样 B 包含 LaPO₄ 界面相。表 3 给出了 2 种材料的密度和室温、高温拉伸强度数据。

表 3 试样 A、B 的密度以及室温和 1 200 ℃ 拉伸强度

试样	密度/(g/cm ³)	拉伸强度 (室温)	拉伸强度 (1 200 ℃)
A	2.71	123.5	103.8
B	2.73	148.3	129.6

由表 3 可知,2 种材料在拉伸性能上具有差异。试样 A 的室温拉伸强度为 123.5 MPa,加了 LaPO₄ 界面层之后的 B 试样的室温拉伸强度为 148.3 MPa,较试样 A 提高了 20.1%。在 1 200 ℃ 下试样 A 和 B 的拉伸强度差别更加显著:试样 A 的高温拉伸强度为 103.8 MPa,试样 B 的高温拉伸强度为 129.6 MPa,较试样 A 提高了 24.9%。

2.4 复合材料断口微观形貌分析

通过扫描电镜对拉伸试样的样品进行断口扫描,结果如图 9 所示。

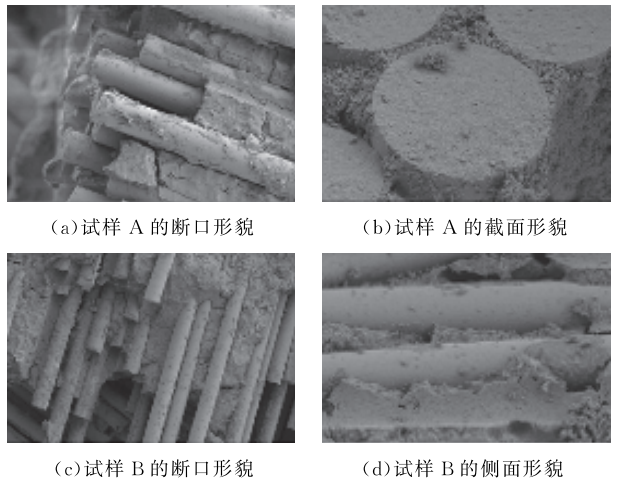


图 9 试样 A、B 的断口微观形貌图

图 9(a)和图 9(b)是没有界面的氧化铝纤维陶瓷基复材的 SEM 图。可以看出,试样 A 的断口平整,并没有纤维拔出现象,断口界面呈典型脆性断裂。分析原因可能是:试样 A 由于纤维和基体较多的成分都是氧化铝,材料产生裂纹之后,基体和纤维之间会相互扩散,产生较强的结合,裂纹直接贯

穿,材料呈现脆性断裂。图 9(c)和图 9(d)是含有磷酸镧界面的氧化铝纤维陶瓷基复材的 SEM 断口 and 侧面形貌图。从图中可以明显看出:在引入了磷酸镧界面之后,磷酸镧能够阻止纤维和基体之间的扩散强结合,同时有许多纤维的拔出现象,纤维拔出的长度较长,拔出时克服滑移阻力做功,消耗了能量,复合材料的力学性能得到显著提高。

2.5 复合材料介电性能研究

复合材料的介电性能采用《GB/T5597—1999》进行,得到在频率为 10 GHz,常温和 1 300 ℃下复合材料材料的介电常数和介电损耗数据如表 4 所示。

表 4 复合材料在 10 GHz、不同温度下的介电常数和介电损耗

测量条件	测试次数	介电常数	介电常数均值	介电损耗	介电损耗均值
10 GHz, 常温	1	5.75		0.001 8	
	2	5.68	5.77	0.001 7	0.001 8
	3	5.88		0.001 9	
10 GHz, 1 300℃	1	6.15		0.002 0	
	2	6.21	6.18	0.002 0	0.002 0
	3	6.18		0.002 1	

由表 4 可知,复合材料 B 在常温和高温下都表现出较好的介电性能。通过计算可知在频率为 10 GHz,温度为常温下的介电常数均值为 5.77,介电损耗均值为 0.001 8;在 1 300 ℃下材料的介电常数均值为 6.18,介电损耗均值为 0.002 0。相对于常温来说,介电常数和介电损耗的变化率为 7.10%和 11.1%,满足小于 15%的指标要求。

图 10 为含有磷酸镧界面层的氧化铝纤维复合材料平板透波率的测试结果。从图中可以看出,在频率为 8~18 GHz 的范围内,平板的透波率大于等于 50%,最大值可达 85%。平板透波率的测试结果表明:制备的含有磷酸镧界面层的氧化铝纤维复合材料具有较好的透波性能。同时,相对于没有界面的复合材料,含有 LaPO₄ 界面的复合材料具有更好的力学性能,有望作为天线罩耐高温透波功能材料使用,这对复合材料的后续应用具有重要意义。

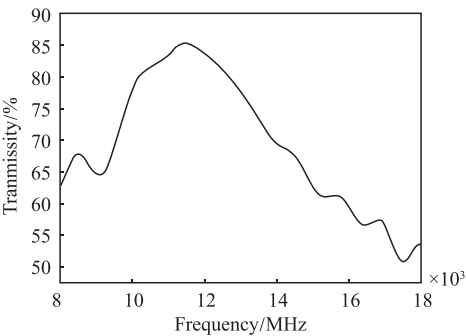


图 10 氧化铝纤维复合材料平板透波率

3 结论

1)采用溶胶-凝胶工艺制备了含有磷酸镧界面层的氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料。以六水合硝酸镧和磷酸作为先驱体,溶液浓度为 46 g/L,浸渍温度 25 ℃,浸渍时间为 2 h,900 ℃高温烧结,浸渍次数为 5 次时,能在氧化铝纤维三维织物表面得到均匀连续覆盖度高的磷酸镧界面层,界面层厚度为 200 nm 左右。而后使用氧化铝粉浆料、氧化铝溶胶和莫来石溶胶作为基体,以氧化铝三维织物作为增强体,1 100 ℃下保温 2 h,多次浸渍烧结循环增密后,制备得到含 LaPO₄ 界面相的 Al₂O₃ 纤维增强陶瓷基复合材料,材料密度为 2.73 g/cm³。

2)LaPO₄ 界面相对复合材料力学性能的影响。通过引入磷酸镧界面相,氧化铝纤维增强陶瓷基复合材料的室温拉伸强度为 148.3 MPa,与不含界面相的复合材料(123.5 MPa)相比,拉伸强度提高了 20.1%。1 200 ℃下含有界面的复合材料的拉伸强度为 129.6 MPa,与不含界面相的复合材料(103.8 MPa)相比,拉伸强度提高了 24.9%。

3)含有 LaPO₄ 界面层的氧化铝纤维复合材料的透波性能及应用展望。复合材料具有良好的透波性能:复合材料在 10 GHz,常温下介电常数均值为 5.77,介电损耗均值为 0.001 8;在 1 300 ℃下材料的介电常数均值为 6.18,介电损耗均值为 0.002 0。相对于常温,介电常数和介电损耗的变化率分别为 7.10%和 11.1%,满足变化率小于 15%的要求,有望用于透波复合材料领域。

参考文献

[1] 王章文,张军,方国东,等. 界面层对纤维增韧陶瓷基复合材料力学性能影响的研究进展 [J]. 装备环境工程, 2020, 17(1): 77-89.

[2] 向阳,王义,朱程鑫,等. 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(6): 394-404.

[3] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and Properties of Mullite—A Review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(2): 329-344.

[4] SCHAWALLER D, CLAUß B, BUCHMEISER M R. Ceramic Filament Fibers—a Review [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(6): 502-522.

[5] JIANG R, YANG L W, LIU H T, et al. High-Tem-

- perature Mechanical Properties of Nextel TM 610 Fiber Reinforced Silica Matrix Composites [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15356-15361.
- [6] SCHMÜCKER M, FLUCHT F, MECHNICH P. Degradation of Oxide Fibers by Thermal Overload and Environmental Effects [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 557: 10-16.
- [7] 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.
- [8] CARELLI E A V, FUJITA H, YANG J Y, et al. Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(3): 595-602.
- [9] SCHMÜCKER M, SCHNEIDER H. WHIPOX all Oxide Ceramic Matrix Composites [M]//*Handbook of Ceramic Composites*. Boston: Springer US, 2006: 423-435.
- [10] 吕晓旭, 齐哲, 赵文青, 等. SiC_f/SiC 复合材料氮化硼(BN)界面层及其复合界面层研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2019, 39(5): 13-23.
- [11] 张冰玉, 王岭, 焦健, 等. 界面层对 SiC_f/SiC 复合材料力学性能及氧化行为的影响 [J]. *航空制造技术*, 2017, 60(12): 78-83.
- [12] 王义. 铝硅酸盐纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的制备与性能 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2015.
- [13] KUO D H, KRIVEN W M, MACKIN T J. Control of Interfacial Properties through Fiber Coatings: Monazite Coatings in Oxide-Oxide Composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(12): 2987-2996.
- [14] BAO Y H, NICHOLSON P S. AlPO_4 Coating on Alumina/Mullite Fibers as a Weak Interface in Fiber-Reinforced Oxide Composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 465-470.
- [15] KELLER K A, MAH T I, PARTHASARATHY T A, et al. Effectiveness of Monazite Coatings in Oxide/Oxide Composites after Long-Term Exposure at High Temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(2): 325-332.
- [16] 刘海韬, 姜如, 孙逊, 等. 连续氧化铝纤维增韧陶瓷基复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2022.
- [17] 孙妮娟, 王驰, 张娟, 等. 一种耐高温高强氧化铝纤维增强复合材料及其制备方法: CN106904952A [P]. 2017-06-30.
- [18] 梁艳媛, 邱海鹏, 马新, 等. 预浸料工艺制备氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(4): 1391-1396.

(编辑:徐楠楠)