

# 预浸料工艺制备氧化铝纤维增强 氧化铝陶瓷基复合材料

梁艳媛, 邱海鹏, 马新, 王岭, 刘善华, 陈明伟, 谢巍杰, 王晓猛

(中国航空制造技术研究院 复材中心 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100130)

**摘要:** 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的增强体和基体均由氧化物构成, 不存在氧化问题, 是长寿命高可靠性构件的理想选材, 可在 1000~1300 °C 的高温环境中长期使用。本研究借鉴树脂基复合材料单向纤维湿法预浸料制备工艺, 通过配置氧化铝粉体料浆在缠绕式湿法预浸机上制备了单向氧化铝纤维预浸料, 然后预浸料经铺层模压和高温热处理获得了氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料, 同时对复合材料性能进行了表征。结果表明, 氧化铝粉体料浆的固含量在 50% (体积分数, 下同), 料浆溶剂中水和丙三醇的比例为 3:1, 纤维的走丝速度为 6 m/min, 滚筒平行进度为 0.5 mm 时可获得无缝隙、无纤维重叠、表面平整光滑的预浸料。通过预浸料铺层热压成型制备的复合材料抗拉强度高达 208.2 MPa, 抗弯曲强度为 386.7 MPa。和料浆涂刷二维纤维布工艺相比, 力学性能大幅度提高, 且预浸料工艺具有易存储、操作简单、适于工业化生产等优势。

**关键词:** 氧化铝纤维; 氧化铝基复合材料; 预浸料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1391-06

连续陶瓷纤维增韧的陶瓷基复合材料 (CMC) 具有低密度、高比强、高比模、耐高温、抗氧化、可靠性好以及寿命长等特点, 成为高性能航空发动机材料的发展方向。主要包括非氧化陶瓷纤维和氧化物陶瓷纤维增韧复合材料。CMC 的使用温度高达 1650 °C 而密度较低 ( $2.5 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ ), 仅为高温合金密度的 1/3。其应用目标是替代密度大的金属或金属合金, 作为发动机的燃烧室衬套、火焰稳定器、内锥体、尾喷管、蜗轮外环以及高压涡轮、低压涡轮等部件<sup>[1]</sup>。过去 20 多年, 研究人员主要关注  $\text{C}_f/\text{SiC}$  和  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料。由于 SiC 基复合材料构件在高温燃气环境长期工作, 必须有环境障涂层, 其成本高昂, 而氧化物纤维增韧复合材料不存在抗氧化问题, 该材料可在 1000~1300 °C 的燃气环境中长期服役 (长达  $10^4 \text{ h}$ )<sup>[2]</sup>。尤其适合于长时在燃气、水氧等恶劣环境下应用的部位, 如燃气轮机、大型军用运输机、民机的发动机燃烧室内衬等。同时, 氧化物/氧化物复合材料机械性能和介电性能优异, 因此可推广应用于高温防隔热/透波一体化材料, 如高超声速飞行器天线罩、天线窗等。另外, 其制造原材料成本、工艺成本都远低于非氧化物复合材料, 具有广阔的应用前景。

20 世纪 90 年代中期, 在美国能源部主持面向工

业动力系统的“陶瓷静态燃气涡轮” (CSGT) 计划、“陶瓷基复合材料的先进发动机部件应用” 计划中, 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料是其研究重点<sup>[3]</sup>。在美国联邦航空管理署发起的持续低能耗、低释放和低噪音 (CLEEN) 技术发展与创新项目的支持下, Boeing 公司研制了一个氧化物陶瓷基复合材料喷嘴及中心部件<sup>[4]</sup>。德国 EADS Innovation Works 在高性能氧化物陶瓷 (high performance oxide ceramics) 项目的支持下, 也在开展氧化物陶瓷基复合材料喷嘴内衬的研究工作<sup>[5]</sup>; Rolls-Royce 公司也在积极推进陶瓷基复合材料在发动机尾喷管中的应用<sup>[6]</sup>。在 NASA 的环境责任航空 (ERA) 项目的支持下, 工作人员设计和测试了一个类似的混合型喷嘴<sup>[7]</sup>。由此可见, 世界大国航空公司对氧化物/氧化物陶瓷复合材料的研发进行了大量的投入, 包括考核应用技术也取得了实质性进展和突破。复合材料的制备技术较为成熟, 已从基础研究进入到应用研究阶段。现阶段, 国外对氧化物/氧化物的研究主要为复合材料的应用研究, 包括高温蠕变性能<sup>[8-12]</sup>、构件考核<sup>[13]</sup>、复杂构件的连接制备<sup>[14]</sup>以及复材低成本制备<sup>[15]</sup>等方面的研究。

随着中国航空发动机行业正在实施的重大专项项目, 各设计所也提出了对陶瓷基复合材料的需求, 材

收稿日期: 2021-04-05

基金项目: 装发领域基金 (61409220206)

作者简介: 梁艳媛, 女, 1981 年生, 博士, 高级工程师, 中国航空制造技术研究院复材中心先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100130, 电话: 010-56515413, E-mail: liangyy001@avic.com

料的高温抗氧化性，长寿命、可靠性是关键。由于中国连续氧化铝纤维的缺乏，氧化铝纤维复材的研制尚处于起步阶段，目前主要集中在工艺研究。其主要制备工艺有溶胶凝胶工艺和料浆涂刷工艺<sup>[16-19]</sup>。预浸料工艺具有使用方便、纤维和基体含量可精确控制，同时可以按照构件承载要求进行结构设计，具有易存储、操作简单、适于工业化生产等优势。本研究借鉴树脂基复合材料湿法预浸料制备工艺，采用单向纤维缠绕机制备单向氧化铝纤维预浸料，然后通过预浸料叠层热压工艺获得氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料并对其性能进行表征。

## 1 实验

增强纤维采用美国 3M 公司型号为 Nextel™610 氧化铝纤维，基体采用日本大明化学型号为 TM-DAR 的氧化铝粉体，氧化铝粉体纯度为 99.99%，平均粒径为 0.14 μm。具体工艺过程为：首先采用氧化铝粉体、少量有机添加剂和溶剂在球磨机中球磨均匀获得水基氧化铝料浆，其中，有机添加剂包括 pH 值调节剂和有机分散剂，其中调节剂为氨水溶液，分散剂为美国罗门哈斯公司生产的低聚合度复合高分子有机铵盐水溶液型号为 JA-28，溶剂为水、丙三醇的混合物。然后在单向纤维缠绕机上将纤维通过浸浆槽，充分浸润氧化铝料浆后在滚筒上缠绕成氧化铝纤维单向带，如图 1 所示，再根据构件尺寸裁剪相应单向带置于模具中叠层后模压成型获得复合材料坯体，最后将坯体置于马弗炉中烧结获得复合材料。

料浆粘度采用 NDJ-5s 数显黏度计进行测试；复合材料密度采用阿基米德排水法测量；复合材料力学性能采用型号为 C45.105，MTS 的微机控制电子万能试验机进行测试。

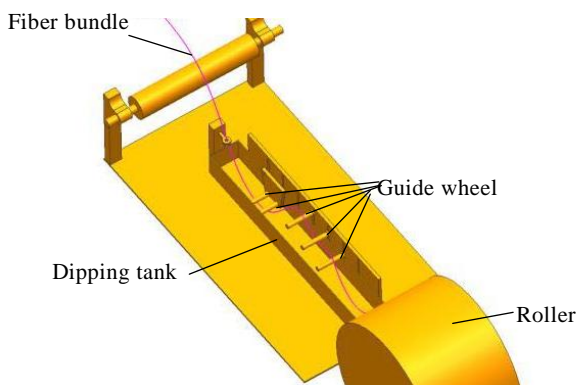


图 1 单向纤维预浸料制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of unidirectional fiber prepreg preparation

## 2 结果与讨论

### 2.1 预浸料制备工艺参数的选定

预浸料工艺研究主要是保证纤维上料浆含量稳定和其均匀性，外观无缺陷，即表面平整均匀、无缝隙、无纤维束重叠、纤维歪斜、侧面不直等现象。其中纤维上料浆含量主要由料浆的粘度和固相含量决定，纤维重叠与否以及是否有空隙主要取决于纤维束大小以及缠绕机的平行前进速度和纤维运行线速度。与树脂溶液不同，水基料浆中的水分在缠绕后容易挥发引起预浸料硬化，进而导致预浸料在卷绕、裁剪和脱离型纸等后续工艺过程中开裂。为了解决预浸料硬化的问题，通过在料浆中添加丙三醇为料浆的溶剂，利用丙三醇的吸水性，使预浸料在一定的周期内保持柔软，适合裁剪和铺贴。然而，丙三醇的加入势必影响料浆的粘度和固相含量，进而影响纤维的挂浆量，因此，料浆的固含量以及溶剂比例非常关键。

图 2 为不同固含量料浆对预浸料挂浆量和厚度的影响。从图中可以看出，纤维的挂浆量随着料浆的固含量增加而增加，当料浆的固含量从 40% 增加到 55%，挂浆量从 46% 上升到 77%，厚度从 0.13 mm 增加到 0.46 mm。预浸料厚度过大，模压成型后复合材料纤维体积分数下降，而预浸料过薄，工艺过程容易出现分层，试验结果表明，当料浆的固含量为 50% 时，为最佳。

图 3 为料浆中不同比例(体积比)的水和丙三醇对预浸料质量保留率的影响(预浸料固化过程在净化间中进行，温度 23±2 °C，湿度 50%±5%)，从图中可以看出，丙三醇的含量越高，预浸料减重越缓慢，反之减重越迅速，主要原因是水分的挥发和丙三醇吸收空气中的水分，最终达到平衡。当丙三醇的添加量过少，

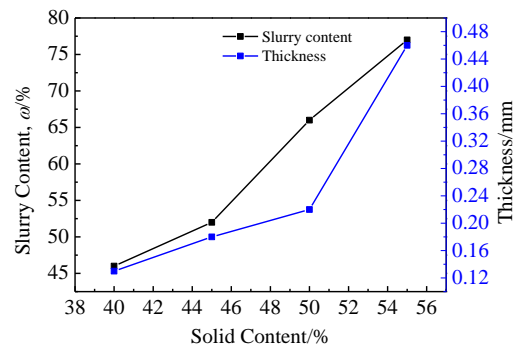


图 2 不同固含量料浆对预浸料挂浆量和厚度的影响

Fig.2 Influence of slurry solid content on the slurry content and thickness of prepreg

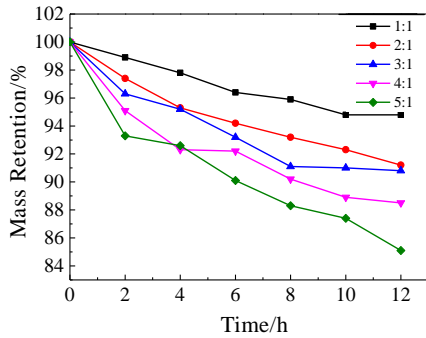


图 3 水和丙三醇比例对预浸料固化过程的影响

Fig.3 Effect of ratio of water and glycerol on the curing process of prepreg

预浸料保持柔软时间较短，工艺窗口期无法满足实际操作要求，而添加量过大时，料浆粘度过大（如图 4 所示），纤维浸润性差，当水和丙三醇的比例为 3:1 时较为合适，预浸料在 12 h 以上仍能保持柔软。

图 5 为料浆的固含量保持为 50% 不变，不同纤维运行线速度对预浸料挂浆量的影响，从图中可以看出，随着线速度的增加，预浸料的挂浆量先是逐渐增加，

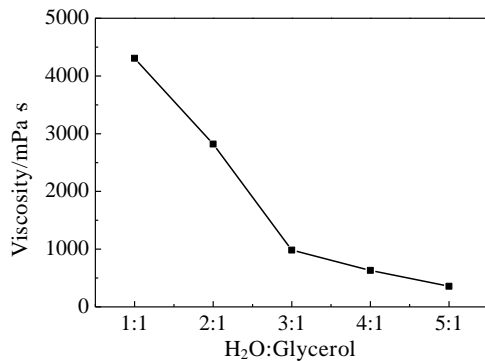


图 4 水和丙三醇比例对料浆粘度的影响

Fig.4 Effect of ratio of water and glycerol on the viscosity of the slurry

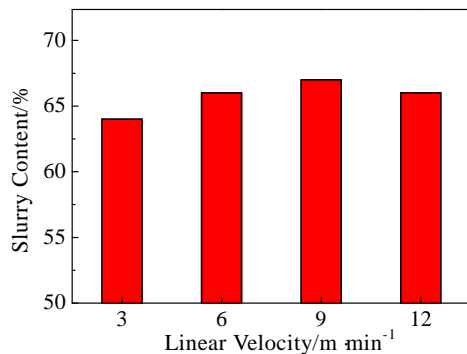


图 5 纤维运行线速度对预浸料挂浆量的影响

Fig.5 Influence of fiber running speed on the amount of prepreg

然后又缓慢减少，原因是当运行线速度加快，从浆槽中带出的料浆无法及时回流到浆槽就直接缠绕在滚筒上，因此料浆含量高，当速度进一步增加时，纤维在导向轮上受力增大，速度增加到 9 m/min 时，在导向轮上出现纤维毛丝团，且速度越快，毛丝团越大，当速度增加到 12 m/min 时，纤维极易断裂，导致缠绕无法连续。因此，运行线速度为 6 m/min 时最佳。

滚筒的平行进度主要用于控制单束纤维缠绕后的间距。滚筒的平行进度过大，纤维束间由于距离过大而产生缝隙，导致无法形成连续预浸布。而滚筒的平行进度过小，纤维则产生重叠，易出现预浸布厚度不均匀现象。滚筒的平行进度取决于纤维束的大小以及纤维在缠绕过程中的展开状态。而纤维展开状态又与缠绕张力大小、导向轮位置与数量和形状等多个因素密切相关，本实验在确保纤维缠绕过程中不断丝的前提下，通过实践得到最佳滚筒的平行进度为 0.5 mm。

通过对料浆的溶剂、粘度、固含量以及纤维运行速度和滚筒的平行进度等工艺参数的优化，可获得上浆均匀、表面光洁平整且能长时间保持柔软的预浸料（如图 6 所示）。

## 2.2 复合材料结构与性能

目前连续纤维增强陶瓷基复合材料典型的制备方法主要包括化学气相渗透法 (CVI)、先驱体浸渍裂解法 (PIP)、反应熔渗法 (RMI)、料浆浸渍法 (slurry-infiltration) 以及溶胶凝胶法 (sol-gel)，其中 CVI、PIP 和 RMI 适合于非氧化物陶瓷基复合材料的制备，如 C<sub>f</sub>/SiC 和 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料。而氧化物陶瓷基复合材料由于气源和有机先驱体的缺乏而更适合采用 slurry-infiltration 和 sol-gel 工艺。欧美在该方面的研究技术较成熟的单位为美国的 ATK-COI 公司<sup>[20]</sup>

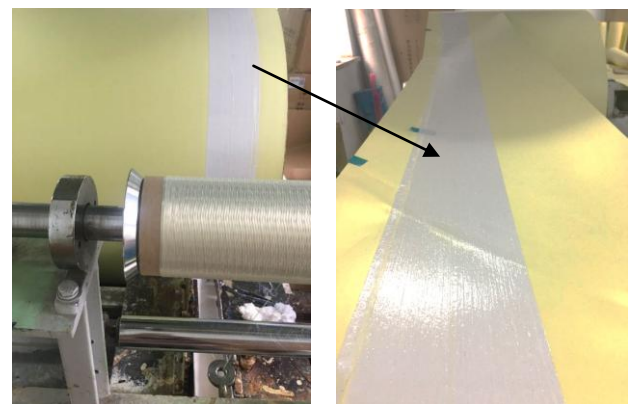


图 6 氧化铝单向纤维预浸料制备过程及外观

Fig.6 Preparation process and appearance of alumina unidirectional fiber prepreg

和德国 DLR<sup>[21]</sup>, 其中 ATK-COI 公司已经形成多个牌号的成熟产品。在成型工艺方面, COI 公司最初采用 sol-gel 工艺。虽然 sol-gel 工艺具有烧结温度低的优势<sup>[22]</sup>, 但是仍然存在干燥过程收缩大以及需要反复浸渍致密化, 制备周期长等缺点。因此 COI 公司在制备大型构件时采用料浆预浸料工艺<sup>[20]</sup>。德国 DLR 采用了纤维浸渍-缠绕的预浸料工艺 (WHIPOX 工艺)。可见, 料浆工艺由于无需多次重复浸渍, 因而具有制备周期短的优势, 同时, 和 sol-gel 工艺相比, 由于料浆具有高的固相体积含量, 因此收缩量小, 可以有效避免基体收缩过程引起的裂纹缺陷。

料浆工艺的关键技术在于高活性粉体高固含量低粘度料浆的配置。为了保护纤维不受热损伤以及粉体有效进入纤维束内, 采用的原料氧化铝粉体必须满足高烧结活性的要求。而粉体活性越高其比表面积越大, 在配置料浆过程越容易团聚而影响复合材料基体的均匀性。为了解决上述问题, 本研究采用的单向纤维预浸料制备复合材料工艺属于料浆工艺, 各国尚未有采用该工艺制备陶瓷纤维增强陶瓷基复合材料的报道, 为此, 将本研究与前期研究较多的料浆涂刷二维纤维织物工艺<sup>[23]</sup>进行对比分析。表 1 为不同工艺复合材料性能。从表中可以看到, 预浸料工艺复合材料密度及力学性能比料浆涂刷工艺大幅度提高, 单向铺层复合材料密度高达 2.89 g/cm<sup>3</sup>, 抗弯曲强度和抗拉强度分

表 1 不同工艺复合材料性能

Table 1 Properties of composites prepared by different processes

| Technology    | Density/g cm <sup>-3</sup> | Flexural strength/MPa | Tensile strength/MPa |
|---------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Prepreg(0)    | 2.89±0.04                  | 386.7±11              | 208.2±9              |
| Prepreg(0/90) | 2.83±0.05                  | 270.8±8               | 166.4±8              |
| 2D cloth      | 2.78±0.05                  | 208.3±15              | 128.6±12             |

别为 386.7 和 208.2 MPa, 主要是拉伸方向纤维体积分数较高。预浸料正交铺层复合材料和料浆涂刷复合材料具有相当的纤维体积分数, 但密度略有增加(2.83 g/cm<sup>3</sup>), 抗弯曲强度和抗拉强度分别为 270.8 和 166.4 MPa, 力学性能提高约 30%。与类似的欧美利用石蜡作为固化剂的预浸料工艺<sup>[24]</sup>相比, 抗弯曲强度远高于其 199 MPa。分析其主要原因有: ① 预浸料的制备过程单束纤维充分浸润料浆, 经多个导向轮后纤维束充分展开, 因此, 氧化铝粉体在预浸料中分布均匀, 而料浆在二维纤维织物中涂刷会由于纤维的“过滤效应”, 易造成氧化铝粉体聚集于纤维分布表面, 而纤维束内相对缺乏, 这也是其复合材料性能离散性较大的原因; ② 二维织物中氧化铝纤维在编织过程中会受到不同程度的损伤, 以及纤维束的交叉搭接产生弯折等均会相应地降低纤维强度; ③ 2 种工艺复合材料的破坏模式也有较大区别, 图 7 为复合材料破坏的宏观形态和微观形态, 其中图 7a, 7b 为预浸带复材拉伸断口结构, 从图中可以

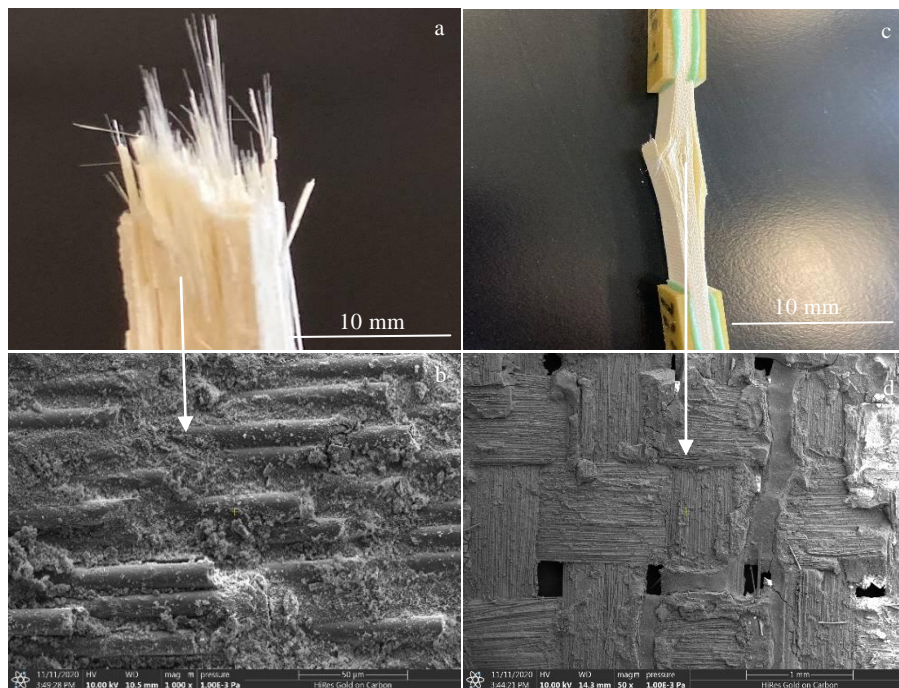


图 7 单向带试样和二维布试样的拉伸断口

Fig.7 Tensile fracture of unidirectional tape sample (a, b) and two-dimensional cloth sample (c, d)

看出, 复合材料在断裂过程中纤维拔出效应明显, 为典型的纤维拔出和断裂破坏模式。而图 7c, 7d 的二维布复材拉伸过程则是出现明显的分层, 为典型的基体开裂破坏模式。

### 3 结 论

1) 采用水基陶瓷料浆可成功制备上浆均匀、表面光洁平整且能长时间保持柔软的氧化铝纤维预浸料。

2) 预浸料制备最佳工艺参数为: 氧化铝粉体料浆的固含量为 50%, 料浆溶剂中水和丙三醇的比例为 3:1, 纤维的走丝速度为 6 m/min, 滚筒平行进度为 0.5 mm。

3) 预浸料单向铺层复合材料密度高达 2.89 g/cm<sup>3</sup>, 抗弯曲强度和抗拉强度分别为 386.7 和 208.2 MPa。正交铺层复合材料密度高达 2.83 g/cm<sup>3</sup>, 抗弯曲强度和抗拉强度分别为 270.8 和 166.4 MPa, 力学性能比二维织物涂刷料浆工艺提高约 30%。

4) 预浸料复合材料的拉伸破坏模式为典型的纤维拔出和断裂, 而二维织物涂刷料浆工艺的拉伸破坏模式为典型的基体开裂。

#### 参考文献 References

- [1] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M *et al.* *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*[J], 1999, 30(4): 489
- [2] Han Guifang(韩桂芳), Chen Zhaofeng(陈照峰), Zhang Litong(张立同) *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2003, 33(5): 8
- [3] Fang Changde(方昌德). *Development of Aero-Engine*(航空发动机的发展历程)[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2007
- [4] Levi C G, Yang J Y, Dalgleish B J *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1998, 81(8): 2077
- [5] Zok F W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(11): 3309
- [6] Van Roode M, Price J, Kimmel J *et al.* *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*[J], 2007, 129(1): 21
- [7] Yang Rui(杨瑞), Qi Zhe(齐哲), Yang Jinhua(杨金华) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(12): 1
- [8] Mall S, Sullivan M A. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2011, 8(2): 251
- [9] Ruggles-Wrenn M B, Koutsoukos P, Baek S S. *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(20): 6734
- [10] Presby M J, Kedir N, Sanchez L J *et al.* *Turbomachinery Technical Conference and Exposition*[C]. Oslo: ASME, 2018: 75 852
- [11] Ruggles-Wrenn M B, Hilburn S R. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2016, 138(2): 21 401
- [12] Askarinejad S, Rahbar N, Sabelkin V *et al.* *Composite Structures*[J], 2015, 127: 77
- [13] Behrendt T, Hackemann S, Mechnich P *et al.* *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2017, 139(3): 31 507
- [14] Almeida R S M, Farhandi H, Tushtev K *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2020, 17: 1574
- [15] Pritzkow W E C, Almeida R S M, Mateus L B *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(5): 3177
- [16] Li Zhongping(李仲平). *Heat-Transmitting Mechanism and Heat-Transmitting Materials*(热透波机理与热透波材料)[M]. Beijing: China Astronautic Publishing, 2013
- [17] Wang Yi(王义). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2015
- [18] Liang Yanyuan(梁艳媛), Wang Ling(王岭), Li Baowei(李宝伟) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 201611216535.8[P], 2016
- [19] Sun Nijuan(孙妮娟), Wang Chi(王驰), Zhang Juan(张娟). *Chinese Patent*(中国专利), 201710025221.8[P], 2017
- [20] Jurf R A, Butner S C. *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*[J], 2000, 122(2): 202
- [21] Bansal Narottam P. *Handbook of Ceramic Composites*[M]. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 2005
- [22] Jiang Ru, Liu Haitao, Cheng Haifeng. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(S2): 188
- [23] Liang Y Y, Ma X, Qiu H P. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*[J], 2019, 678: 12 030
- [24] Guglielmi P O, Nunes G F, Hablitzel M *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2012, 727-728: 556

## Preparation of Alumina Fiber Reinforced Alumina Ceramic Matrix Composite by Prepreg Process

Liang Yanyuan, Qiu Haipeng, Ma Xin, Wang Ling, Liu Shanhua, Chen Mingwei, Xie Weijie, Wang Xiaomeng  
(National Key Laboratory of Advanced Composites, Composite Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100130, China)

**Abstract:** The reinforcement and matrix of the oxide/oxide ceramic matrix composite material are both made of oxide, and there is no oxidation problem. It is an ideal material for long-life and high-reliability components. It can be used for a long time in the high temperature environment, ranging 1000~1300 °C. In this study, referring to the unidirectional fiber wet prepreg preparation process of resin matrix composite, the unidirectional fiber wet prepreg was prepared by configuring alumina powder slurry on a winding wet prepreg machine, and then the prepreg was laid. Alumina fiber reinforced alumina ceramic matrix composite material was obtained by layer molding and high temperature heat treatment, and the properties of the composite material were characterized at the same time. The results show that when the solid content of the alumina powder slurry is 50% (volume fraction, the same below), the ratio of water to glycerol in the slurry solvent is 3:1, the wire speed of fiber is 6 m/min, and the parallel progress of the drum is 0.5 mm, the prepreg with no gaps, no fiber overlap, and with smooth surface can be obtained. The tensile strength of the composite material prepared by hot pressing of the prepreg layer is as high as 208.2 MPa, and the bending strength is 386.7 MPa. Compared with the slurry coating process of two-dimensional fiber cloth, the mechanical properties are greatly improved, and the prepreg process has the advantages of easy storage, simple operation, and suitability for industrial production.

**Key words:** alumina fiber; alumina matrix composite material; prepreg

---

Corresponding author: Liang Yanyuan, Ph. D., Senior Engineer, National Key Laboratory of Advanced Composites, Composite Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100130, P. R. China, Tel: 0086-10-56515413, E-mail: liangyy001@avic.com