



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106631161 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201611214490.0

(22)申请日 2016.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106631161 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 邱杰 刘华剑 俞国军 刘崎
夏汇浩 谢雷东 侯惠奇

(74)专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 11467

代理人 杨楠

(51)Int.Cl.

C04B 41/85(2006.01)

(56)对比文件

CN 101565328 A, 2009.10.28,
CN 101293788 A, 2008.10.29,
CN 103387422 A, 2013.11.13,

审查员 白姝琼

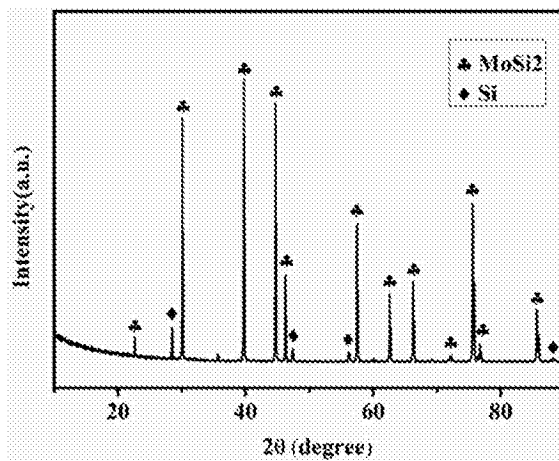
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法。本发明首先利用氟盐盐浴的方式在碳基材料表面制备出Mo₂C涂层；然后在具有Mo₂C涂层的碳基材料表面涂覆硅泥，在惰性气氛或真空环境中进行特定的高温处理，液态硅渗透到Mo₂C涂层的孔隙中使涂层进一步致密化，Mo₂C与Si相互浸润形成表面致密的由硅、硅化钼所构成的抗高温氧化的复合涂层。本发明还公开了一种碳基材料，其表面具有使用本发明方法制备的抗高温氧化复合涂层。本发明具有工艺操作简单、实现成本低、涂层致密的优点，尤其适用于形状结构复杂或不规则的碳基材料部件的涂装。



1. 一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤A、将氧化钼与氟盐均匀混合,得到氧化钼的质量占比为5%~30%的混合料粉;所述氟盐由至少一种金属氟化物构成;
步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中,并在真空或惰性气氛保护条件下,于800~1000℃保温2~24小时,之后去除碳基材料表面的氟盐,得到表面具有碳化钼涂层的碳基材料;
步骤C、在表面具有碳化钼涂层的碳基材料的表面均匀涂敷硅泥后烘干;所述硅泥为硅粉与粘合剂混合而成的胶状物;
步骤D、在真空或惰性气氛保护条件下,将步骤C所得碳基材料在1450~1600℃保温1~4小时后自然冷却至室温,在碳基材料表面生成由硅、硅化钼所构成的抗高温氧化复合涂层。
2. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述氟盐由LiF、NaF、KF、ZrF₄中的至少一种构成。
3. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述氟盐由LiF、NaF、KF按照46.5:11.5:42的摩尔百分比构成。
4. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述氟盐由ZrF₄、KF按照42:58的摩尔百分比构成。
5. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述粘合剂为乙醇,硅粉在硅泥中的质量百分比为50%~80%。
6. 如权利要求5所述方法,其特征在于,步骤C中的烘干温度为90~120℃,烘干时间为1~2小时。
7. 一种碳基材料,其表面具有使用权利要求1~6任一项所述方法制备的抗高温氧化复合涂层。

一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法,属于碳基材料表面改性技术领域。

背景技术

[0002] 碳基材料(如石墨、C/C复合材料等)具有低密度、高导热导电、低热膨胀系数、好的抗热震性和化学稳定性,并且与金属材料相比更加易于加工,是目前具有竞争力的高温材料,被广泛应用于航空航天、冶金、化工和原子能等领域。但是,碳基材料在高于450℃以上的含氧气氛中使用极易发生氧化反应,氧化失重使碳基材料的结构遭到破坏,性能急剧下降,碳基材料优异的高温性能只能局限于惰性气氛保护环境,极大的限制了其应用范围。因此,解决碳基材料高温氧化问题是充分发挥其优异性能的前提。

[0003] 利用涂层法在碳基材料表面制备一层抗氧化涂层,可以隔绝材料与氧气的直接接触,使材料具有一定的抗高温氧化性能。 SiC 等硅基陶瓷涂层在高温下与氧气反应生成流动性较好的 SiO_2 ,可以填补涂层中的裂纹以及孔洞,能有效阻止氧气向基体内部扩散,是目前用于碳基材料氧化防护的主要的涂层材料。但一般制得的 SiC 涂层含有很多微孔隙和微裂纹,抗氧化能力不强,单一的 SiC 涂层并不能很好的满足碳基材料的抗氧化的要求,因此,人们提出一些复合涂层来改善涂层质量。由于 Mo 和 Si 的原子半径相差不大,电负性又比较接近,他们可以形成 MoSi_2 金属间化合物。 MoSi_2 具有金属和陶瓷的双重性能,是一种优异的高温材料,与 SiC 相比, MoSi_2 具有更好的热稳定性和抗氧化性,因此, Mo-Si 体系是目前使用和研究较多的抗氧化涂层之一。然而,现有研究较多的 Mo-Si 体系涂层主要是 MoSi_2 单一涂层或 $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ 复合涂层,其在小于1000℃或较低的氧分压环境中, SiC 通常氧化为挥发性的 SiO 而无法形成完整致密的 SiO_2 保护膜,导致涂层被氧化失效,不能够对基体材料进行长时间的保护。

[0004] 此外,目前用于制备 C-Si-Mo 复合涂层的方法主要有化学气相沉积法、包埋法、溶胶-凝胶法和涂刷法等,这些现有方法均存在一些严重缺陷:(1)化学气相沉积是利用气态的先驱体,通过高温加热使反应物原子间发生化学反应生成涂层的技术。虽然现有技术中已有将化学气相沉积法应用于 SiC 涂层的制备研究中,但是该方法工艺复杂、致密化周期长、生产成本较高、对设备的腐蚀严重、涂层与基体结合强度不高、不适用于复杂形状样品的表面沉积。(2)包埋法是先设计出包埋粉,然后将基体包埋于粉料中,通过在真空或氩气保护环境高温烧结,基体与粉料发生反应并在基体表面上形成涂层。包埋法由于其工艺简便,可操作性强。但是该方法制备涂层界面结合力差,涂层并不完全致密,且在冷却过程中涂层内易产生裂纹。(3)溶胶-凝胶法是将分散相放于胶体中,然后使分散相在一定条件下和胶体共同形成均匀透明的溶胶,涂覆在基体上,干燥后基体表面形成一层凝胶,最后通过烧结形成一层抗氧化涂层。该方法制备的涂层干燥应力大,使得涂层容易产生裂纹,不易采用这种方法在材料表面制备较厚的涂层。(4)涂刷法制备是将 MoSi_2 粉制备成料浆,然后涂覆在石墨基体上,在氩气保护条件下固化进行高温烧结。料浆法制备工艺简单,容易操

作,但是将料浆涂覆在基体表面时不能保证基体中的微孔都能被有效涂覆,另外,该制备方法烧结温度较高,涂层的致密性和均匀性较差,涂层容易开裂。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术不足,提供一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法,具有制备成本低、抗高温氧化性能好、适用于复杂结构部件的优点。

[0006] 本发明具体采用以下技术方案解决上述技术问题:

[0007] 一种在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤A、将氧化钼与氟盐均匀混合,得到氧化钼的质量占比为5%~30%的混合料粉;所述氟盐由至少一种金属氟化物构成;

[0009] 步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中,并在真空或惰性气氛保护条件下,于800~1000℃保温2~24小时,之后去除碳基材料表面的氟盐,得到表面具有碳化钼涂层的碳基材料;

[0010] 步骤C、在表面具有碳化钼涂层的碳基材料的表面均匀涂敷硅泥后烘干;所述硅泥为硅粉与粘合剂混合而成的胶状物;

[0011] 步骤D、在真空或惰性气氛保护条件下,将步骤C所得碳基材料在1450~1600℃保温1~4小时后自然冷却至室温,在碳基材料表面生成由硅、硅化钼构成的抗高温氧化复合涂层。

[0012] 优选地,所述氟盐由LiF、NaF、KF、ZrF₄中的至少一种构成。

[0013] 优选地,所述粘合剂为乙醇,硅粉在硅泥中的质量百分比为50%~80%。

[0014] 根据相同的发明思路还可以得到以下技术方案:

[0015] 一种碳基材料,其表面具有使用以上任一技术方案所述方法制备的抗高温氧化复合涂层。

[0017] 相比现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0018] 本发明将盐浴工艺、浆料涂覆工艺和高温热处理工艺进行了有机结合,具有操作简单、实现成本低、涂层致密的优点,特别适用于不规则形状的碳基材料部件,有利于规模化生产;不同于现有的Mo-Si涂层,本发明所得到的抗高温氧化复合涂层主要由硅化钼和少量游离硅组成,硅在高于400℃开始氧化,较容易在材料表面形成致密完整的SiO₂保护膜,可有效提高碳基材料的抗高温氧化性能。

附图说明

[0019] 图1为本发明制备的抗氧化复合涂层XRD图谱。

[0020] 图2为本发明制备的抗氧化复合涂层SEM截面形貌图。

[0021] 图3为本发明制备的涂层在1200℃氧化10小时后的SEM表面形貌图。

具体实施方式

[0022] 针对现有技术的不足,本发明的思路是将盐浴工艺、浆料涂覆工艺和高温热处理工,提出一种全新的在碳基材料表面制备抗高温氧化复合涂层的方法,首先利用氟盐盐浴

的方式在碳基材料表面制备出 Mo_2C 涂层;然后在具有 Mo_2C 涂层的碳基材料表面涂覆硅泥,在惰性气氛或真空环境中进行特定的高温处理,液态硅渗透到 Mo_2C 涂层的孔隙中使涂层进一步致密化, Mo_2C 与Si相互浸润形成表面致密的由硅、硅化钼所构成的抗高温氧化的复合涂层。本发明方法具有工艺操作简单、实现成本低、涂层致密的优点,尤其适用于形状结构复杂或不规则的碳基材料部件的涂装。

[0023] 本发明方法具体包括以下步骤:

[0024] 步骤A、将氧化钼(MoO_3)与氟盐均匀混合,得到氧化钼的质量占比为5%~30%的混合料粉;所述氟盐由至少一种金属氟化物构成;

[0025] 现有用于金属表面强化的盐浴热处理工艺中,通常采用硼砂和/或氟盐作为盐浴基盐。本发明一方面借鉴了盐浴热处理工艺的内部机理,一方面利用氟盐作为基盐,来对碳基材料表面进行盐浴热处理。相比硼砂和/或氟盐,氟盐具有较低的蒸汽压、较高的热容、良好的流动性和化学稳定性,具有很宽的液态工作范围。所述氟盐可以是 LiF 、 NaF 、 KF 、 ZrF_4 中的一种或一种以上混合。

[0026] 步骤B、将待处理的碳基材料包埋于所述混合料粉中,并在真空或惰性气氛保护条件下,于 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 保温2~24小时,之后去除碳基材料表面的氟盐,得到表面具有碳化钼涂层的碳基材料;

[0027] 由于氟盐的熔点大致在接近 500°C 处,因此当热处理完成后温度降至 500°C 以下时,即可将样品从反应容器中取出,进行水洗、干燥以去除样品表面的氟盐。

[0028] 步骤C、在表面具有碳化钼涂层的碳基材料的表面均匀涂敷硅泥后烘干;所述硅泥为硅粉与粘合剂混合而成的胶状物;

[0029] 将硅粉配置为胶状(或糊状)的硅泥是为了便于将硅粉均匀而牢固的附着于具有碳化钼涂层的碳基材料样品表面;其中的粘合剂可采用水、乙醇、丙酮等,优选采用乙醇,硅粉的粒度应尽可能的细而均匀。如果硅泥太稀,一方面不易附着,一方面由于流动会导致样品表面各处涂层厚度不均匀;反之,太稠的硅泥则不利于涂覆。经大量实验发现,将硅粉和乙醇按照(50:50)~(80:20)的质量百分比混合而成的硅泥性状最好。

[0030] 步骤D、在真空或惰性气氛保护条件下,将步骤C所得碳基材料在 $1450\sim 1600^\circ\text{C}$ 保温1~4小时后自然冷却至室温,在碳基材料表面生成由硅、硅化钼构成的抗高温氧化复合涂层;

[0031] 其中具体的烘干条件可根据所采用粘合剂的特性来确定,如采用乙醇作为粘合剂,则最佳的烘干温度为 $90\sim 120^\circ\text{C}$,烘干时间为1~2小时。

[0032] 为了便于公众了解,下面以几个具体实施例来对本发明技术方案进行进一步详细说明。

[0033] 实施例1、

[0034] (1)将密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨加工成 $10*10*2\text{mm}$ 的样品,依次用400、800、1500目砂纸打磨,用去离子水和酒精超声清洗干净,放入真空干燥箱中于 120°C 烘干。

[0035] (2)将 MoO_3 粉与 LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42mol%)混合盐混合均匀,其中 MoO_3 质量分数占粉末的5%。

[0036] (3)将石墨样品包埋在混合均匀的粉末中,置于石墨坩埚并密封于反应釜中,在 800°C 高温炉中真空加热并保温24小时,降温至 480°C 时取样,冷至室温后将样品洗净并干

燥,制得表面具有 Mo_2C 涂层的样品。

[0037] (4)将Si粉和乙醇按照比例混合制成硅泥,其中Si粉的质量百分比为80%。

[0038] (5)将已经制备了 Mo_2C 涂层的石墨样品表面涂覆上硅泥,使其均匀分布在样品的表面,并将样品置于 120°C 的干燥箱中干燥1小时。

[0039] (6)将涂覆有硅泥的石墨样品置于真空高温炉中,抽真空排去样品涂层孔隙中的气体,在 1600°C 保温1小时,硅在高温下熔融浸渍到 Mo_2C 涂层中,在石墨材料表面形成一层复合涂层,随炉冷却至室温,取出样品,水洗干燥后,获得最终的带有抗高温氧化复合涂层的石墨样品。

[0040] 实施例2、

[0041] (1)将密度为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 的C/C复合材料加工成 $10*10*2\text{mm}$ 的样品,依次用400、800、1500目砂纸打磨,用去离子水和酒精超声清洗干净,放入真空干燥箱中于 120°C 烘干。

[0042] (2)将 MoO_3 粉与LiF-NaF-KF(46.5-11.5-42mol%)混合盐混合均匀,其中 MoO_3 质量分数占粉末的30%。

[0043] (3)将C/C复合材料样品包埋在混合均匀的粉末中,置于石墨坩埚并密封于反应釜中,在 1000°C 高温炉中真空加热保温2小时,降温至 480°C 时取样,冷至室温后用将样品洗净干燥制得 Mo_2C 涂层的样品。

[0044] (4)将Si粉和乙醇按照比例混合制成硅泥,其中Si粉的质量分数为50%。

[0045] (5)将已经制备了 Mo_2C 涂层的样品表面涂覆上硅泥,使其均匀分布在样品的表面,并将样品置于 90°C 的干燥箱中干燥2小时;

[0046] (6)将涂覆有硅泥的碳/碳复合材料样品置于真空高温炉中,抽真空排去样品涂层孔隙中的气体,在 1450°C 保温4小时,硅在高温下熔融浸渍到 Mo_2C 涂层中,在碳/碳复合材料表面形成一层复合涂层,随炉冷却至室温,取出样品,水洗干燥获得最终的带有抗高温氧化复合涂层的C/C复合材料样品。

[0047] 实施例3、

[0048] (1)将密度为 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨加工成 $\Phi 10*38\text{mm}$ 的样品,依次用400、800、1500目砂纸打磨,用去离子水和酒精超声清洗干净,放入真空干燥箱中于 120°C 烘干。

[0049] (2)将 MoO_3 粉与 ZrF_4 -KF(42-58mol%)盐混合均匀,其中 MoO_3 质量分数占粉末的20%。

[0050] (3)将石墨样品包埋在混合均匀的粉末中,置于石墨坩埚并密封于反应釜中,在 900°C 高温炉中真空加热保温6小时,降温至 480°C 时取样,冷至室温后用将样品洗净干燥制得具有 Mo_2C 涂层的样品。

[0051] (4)将Si粉和乙醇按照比例混合制成硅泥,其中Si粉的质量分数为70%。

[0052] (5)将已经制备了 Mo_2C 涂层的石墨样品表面涂覆上硅泥,使其均匀分布在样品的表面,并将样品置于 120°C 的干燥箱中干燥1小时;

[0053] (6)将涂覆有硅泥的石墨样品置于真空高温炉中,抽真空排去样品涂层孔隙中的气体后通入氩气保护,在 1500°C 保温2小时,硅在高温下熔融浸渍到 Mo_2C 涂层中,在石墨材料表面形成一层复合涂层,随炉冷却至室温,取出样品,水洗干燥获得最终的带有抗高温氧化复合涂层的石墨样品。

[0054] 图1和图2为通过本发明方法(实施例1)制备的抗氧化涂层的XRD图谱和截面形貌,可以看出,涂层主要由 MoSi_2 和一些游离态的Si组成,涂层致密、厚度适中,且与基体结合良

好。对其在1200℃氧化10小时后,发现涂层致密完整,表明该涂层可对碳基材料起到有效的抗氧化保护作用。

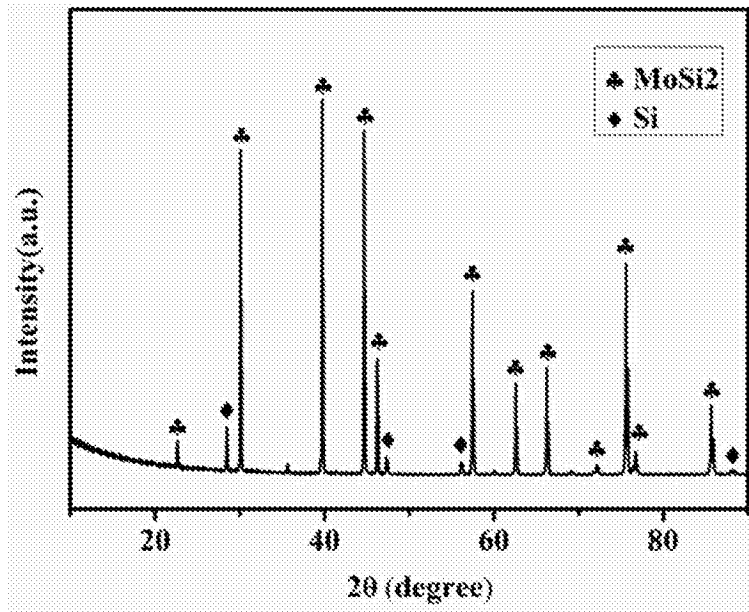


图1

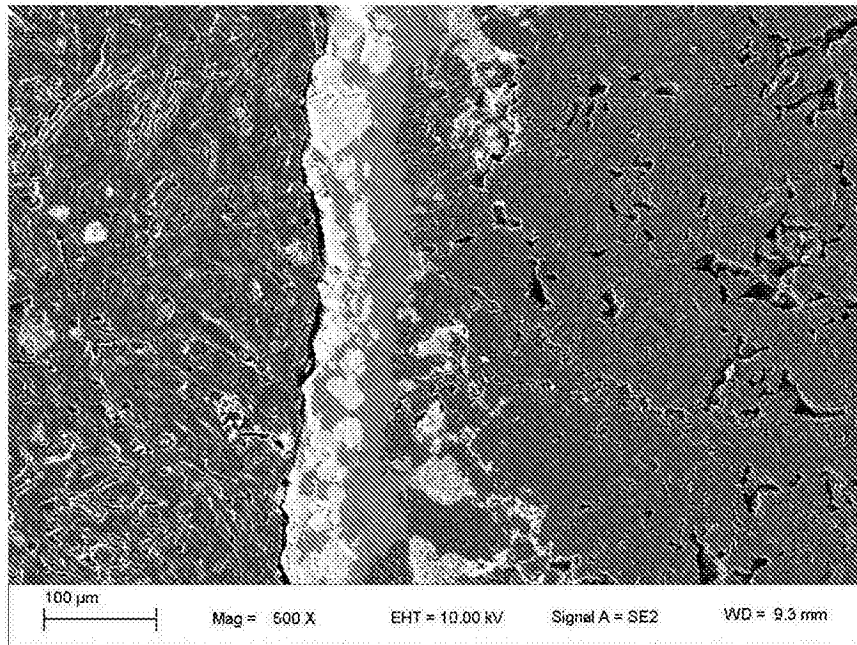


图2

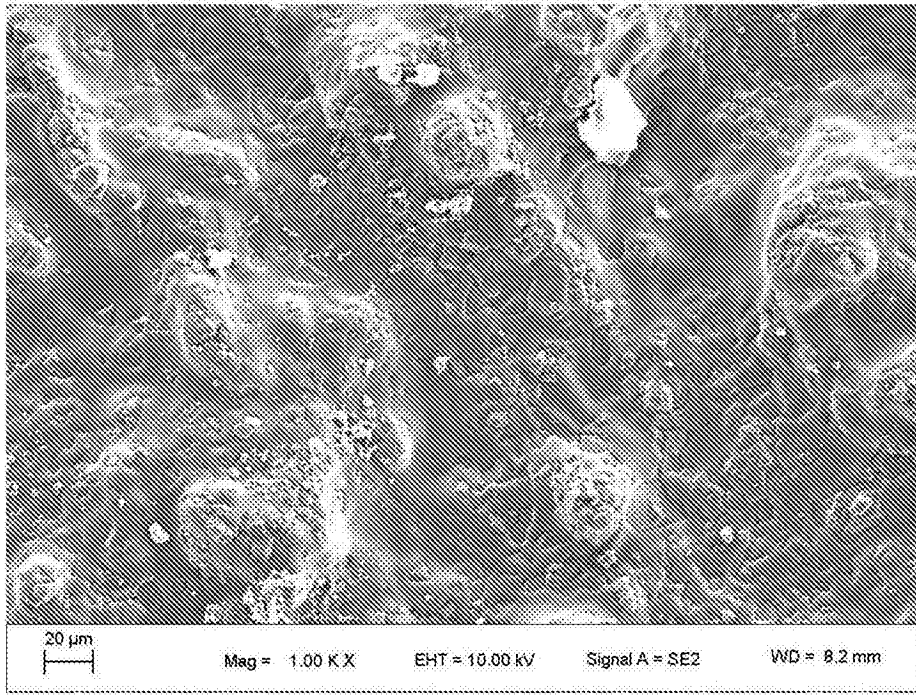


图3